

# **Neue selenhaltige Liganden– Reaktivität und strukturelle Untersuchungen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo–Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
Dissertation

von Jörg Laube  
aus Dresden

1. Referent: Priv.- Doz. Dr. C. Thöne

2. Referent: Prof. Dr. A. Blaschette

eingereicht am: 15. Juni 2000

mündliche Prüfung (Disputation) am: 04. August 2000

**2000**

## Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Arbeiten vorab veröffentlicht.

## Publikationen

P. G. Jones, J. Laube, C. Thöne, Organometallic Selenolates. Part 8, The Reaction of Potassium Polyselenides with  $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  in DMF. Formation and Crystal Structure of  $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{NMe}_2]$  and  $\{[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2\text{Se}_4\}$ , *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 397.

C. Thöne, P. G. Jones, J. Laube, S. Jäger, Organometallic Selenolates. Part 9, (18-Crown-6)potassium ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(1,4-tetraselenido- $\text{Se}^1, \text{Se}^4$ )-tungstate(IV), *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1247.

C. Thöne, J. Laube, S. Jäger, Organoselenido Complexes of Tungsten, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1998**, 136–138, 645.

S. Jäger, P. G. Jones, J. Laube, C. Thöne, (Carbonyl)Iron-selenolates: New Synthetic Methods and Reactions with Elektrophiles. Crystal Structures of  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2]$ ;  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  and  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ,  $\{(\text{CO})_6\text{Fe}_2[\mu, \eta^2\text{-Se, Se'}\text{-}o\text{-(SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se)}]\}$  and  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeFe}(\text{CO})_2\text{cp})_2]$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 352.

## Tagungsbeiträge

J. Laube, S. Jäger, P. G. Jones, C. Thöne, Oligoselenido Complexes of Tungsten, *International Conference on Chemistry of Selenium and Tellurium*, Vaalsbrok (Holland) **1997** (Poster).

J. Laube, S. Jäger, C. Thöne, The Novel Multidentate Ligands  $(^t\text{Bu})_2\text{P}(2\text{-SePy})$  and  $^t\text{BuP}(2\text{-SePy})_2$ ; Py = Pyridine. Synthesis, Reactivity and Crystal Structures of Mo-, Cu-, Ag- and Au-Complexes, *International Symposium on Inorganic Ringsystems*, Saarbrücken **2000** (Poster eingereicht).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Ein neuer Syntheseweg zur Darstellung von Eisen(I)–selenolato–Komplexen der Form <math>[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeR})_2](\text{Fe–Fe})</math> .....</b>	<b>9</b>
2.1.	Einführung .....	9
2.2.	Darstellung der Komplexe des Typs $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeR})_2](\text{Fe–Fe})$ .....	12
2.2.1.	Darstellung von $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–Se})_2](\text{Fe–Fe})$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) .....	12
2.2.2.	Darstellung der Komplexe $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeR})_2](\text{Fe–Fe})$ durch Umsetzung von $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–Se})_2](\text{Fe–Fe})$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit Elektrophilen .....	14
2.3.	Isomerie und Analytik .....	16
2.4.	Kristallstrukturen .....	20
2.4.1.	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeCH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Fe–Fe})$ ( <b>1</b> ) .....	20
2.4.2.	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu,p\text{–SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Fe–Fe})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>3</b> ) .....	23
2.4.3.	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{–Se},\text{Se}'\text{–}o\text{–SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})](\text{Fe–Fe})$ ( <b>4</b> ) .....	27
2.4.4.	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu,\eta^2\text{–Se},\text{Se}'\text{–}2,3\text{–SeCH}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Se}\}](\text{Fe–Fe})\cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>5</b> ) .....	29
2.4.5.	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{–SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2](\text{Fe}^I\text{–Fe}^I)$ ( <b>6</b> ) .....	32
2.4.6.	Zusammenfassung einiger Strukturmerkmale .....	35
2.5.	Versuch der Darstellung von Selenolato–Komplexen anderer Übergangsmetalle .....	36
2.5.1.	Reaktion des Systems $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4] / 2 \text{Se} / p\text{–O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ .....	36
2.5.2.	Versuch der Umsetzung von $\text{MCo}(\text{CO})_4$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ) mit Selen .....	38
2.5.3.	Umsetzung des Systems $\text{M}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}]$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) / $\text{Se} / \text{PhCH}_2\text{Cl}$ .....	38
2.5.4.	Umsetzung des Systems $\text{M}_2\text{M}'(\text{CO})_5$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{W}$ ) / $\text{Se} / \text{Ph}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .....	39

<b>3.</b>	<b>Neue Organowolframselenido-Komplexe .....</b>	<b>40</b>
3.1.	Einführung .....	40
3.2.	Versuch der Darstellung von neuen Komplexen der Form [ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_{2-\mu}\eta^l\text{-Se}_x$ ] durch Umsetzungen des Systems [ $\text{LiSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}$ ] / $\text{SiO}_2$ / $\text{O}_2$ ( $x = \text{maximal}$ ).....	43
3.2.1.	Kristallstruktur von [ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_{2-\mu}\eta^l\text{-Se}_4$ ] ( <b>8</b> ).....	44
3.3.	Umsetzungen der Alkali-Organowolfram(II)-selenide [ $\text{MSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}$ ] ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ / $x = 1$ bis 3) mit Elektrophilen.....	48
3.4.	Alternativreaktionen zur Darstellung von Organowolframselenido-Komplexen.....	51
3.4.1.	Analytik von [ $\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{NMe}_2$ ] ( <b>9</b> ) und [ $(18\text{-Krone-6})\text{K}^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$ ] ( <b>10</b> ).....	55
3.4.1.1.	Kristallstruktur von <b>9</b> .....	56
3.4.1.2.	Kristallstruktur von <b>10</b> .....	58
<b>4.</b>	<b>Darstellung neuer P-Se-Verbindungen durch Umsetzung von Mono- und Dihalogenphosphinen mit Pyridin-2-selenolaten .....</b>	<b>63</b>
4.1.	Einführung und Motivation .....	63
4.2.	Darstellungsmöglichkeiten von Organylselenophosphinen $\text{R}^1\text{SePR}^2_2$ und Di(organylseleno)phosphinen $(\text{R}^1\text{Se})_2\text{PR}^2$ ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) .....	65
4.3.	Darstellung und Tautomerie von Pyridin-2-selenol ( $\text{Py-2-SeH}$ / <b>11</b> ) und Pyridin-2-selon ( $\text{HPy-2-Se}$ / <b>12</b> ) .....	68
4.4.	Darstellung der Pyridin-2-selenolate [ $(18\text{-Krone-6})\text{K}^+[2\text{-SePy}]^-$ ] ( <b>16</b> ) und [ $\text{Et}_4\text{N}^+[2\text{-SePy}]^-$ ] ( <b>17</b> ).....	71
4.5.	Analytik von $\text{Py-2-SeH}$ ( <b>11</b> ), $\text{HPy-2-Se}$ ( <b>12</b> ), [ $(18\text{-Krone-6})\text{K}^+[2\text{-SePy}]^-$ ] ( <b>16</b> ) und [ $\text{Et}_4\text{N}^+[2\text{-SePy}]^-$ ] ( <b>17</b> ).....	76
4.5.1.	Analytik von <b>11</b> und Bildung des Hydrochlorides [ $\text{HPy-2-SeH}^+[\text{Cl}]^-$ ] ( <b>13</b> ) .....	76
4.5.2.	Kristallstrukturen von <b>12</b> und <b>16</b> .....	77
4.5.2.1.	Kristallstruktur von <b>12</b> .....	78
4.5.2.2.	Kristallstruktur von <b>16</b> .....	84

4.5.3.	Analytik von <b>12</b> , <b>16</b> und <b>17</b> / Nachweis von <b>12</b> durch Darstellung des Hydroiodides $[\text{H}_2\text{Py}-2-\text{Se}]^+[\text{I}]^-$ ( <b>14</b> ).....	91
4.6.	Darstellung und Analytik von $\text{R}_2\text{P}(2-\text{SePy})$ [ $\text{R} = \text{Ph}$ ( <b>18</b> ), $\text{tertBu}$ ( <b>19</b> )], $\text{tertBuP}(2-\text{SePy})_2$ ( <b>20</b> ) und $\text{tertBuP}(=\text{O})(2-\text{SePy})_2$ ( <b>21</b> ).....	96
4.6.1.	Darstellung.....	96
4.6.2.	Analytik .....	99
4.6.2.1.	Diskussion der $^{31}\text{P}$ - und $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren.....	99
4.6.2.2.	Kristallstruktur von $\text{tertBuP}(=\text{O})(2-\text{SePy})_2$ ( <b>21</b> ).....	103
4.7.	Komplexe mit $\text{tertBu}_2\text{P}(2-\text{SePy})$ ( <b>19</b> ) und $\text{tertBuP}(2-\text{SePy})_2$ ( <b>20</b> ) als Liganden ...	109
4.7.1.	Darstellung.....	109
4.7.2.	Analytik .....	113
4.7.2.1.	Diskussion der $^{31}\text{P}$ - und $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren.....	113
4.7.2.2.	Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-N,P-\text{Cu}(\mu-\text{Br})]_2$ ( <b>22</b> ) .....	116
4.7.2.3.	Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-N,P-\text{Ag}(\mu-\text{Br})]_2$ ( <b>23</b> ) .....	121
4.7.2.4.	Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-P-\text{AuCl}]$ ( <b>24</b> ) .....	126
4.7.2.5.	Kristallstruktur von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})_2(\text{tertBu})\text{P}\}-N,N',P-\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ ( <b>25</b> ).....	128
4.7.2.6.	Zusammenfassung einiger Strukturmerkmale .....	132
4.7.3.	Folgechemie.....	135
4.7.3.1.	Versuch der Komplexbildung der Se-Atome von <b>25</b> an Übergangsmetalle .....	135
4.7.3.2.	Versuch der Substitution des Cl-Liganden in <b>24</b> durch starke Nukleophile / Darstellung von $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$ ( <b>26</b> ) .....	136
4.7.3.3.	Kristallstruktur von <b>26</b> .....	137
<b>5.</b>	<b>Sonstige Strukturen</b> .....	<b>143</b>
5.1.	Kristallstruktur von $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$ ( <b>27</b> ).....	145
5.2.	Kristallstruktur von $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$ ( <b>28</b> ).....	147
5.3.	Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$ ( <b>29</b> ).....	149

<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>153</b>
6.1.	Präparative und apparative Arbeitstechniken, Chemikalien.....	153
6.2.	Kristallographische Methoden.....	155
6.3.	Experimenteller Teil zu Kap. 2.....	157
6.3.1.	Allgemeine Darstellung der Komplexe <b>1</b> bis <b>6</b> .....	157
6.3.2.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Fe-Fe})$ ( <b>1</b> ) .....	158
6.3.3.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})_2](\text{Fe-Fe})$ ( <b>2</b> ) .....	158
6.3.4.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu,p\text{-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Fe-Fe})$ ( <b>3</b> ) .....	159
6.3.5.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu,\eta^2\text{-Se,Se'-o-(SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})](\text{Fe-Fe})$ ( <b>4</b> ) ...	160
6.3.6.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu,\eta^2\text{-Se,Se'-2,3-SeCH}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Se}\}](\text{Fe-Fe})$ ( <b>5</b> ) .....	161
6.3.7.	Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{-SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2](\text{Fe}^I\text{-Fe}^I)$ ( <b>6</b> ).....	162
6.3.8.	Darstellung von <b>2</b> aus $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ ; Se ; $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ .....	163
6.3.9.	Versuch der Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Ru}_2(\mu,p\text{-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Ru-Ru})$ ; Bildung von $[p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se}]_2$ ( <b>7</b> ).....	163
6.4.	Experimenteller Teil zu Kap. 3.....	164
6.4.1.	Versuch der Darstellung von $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2\text{-}\mu,\eta^I\text{-Se}_x]$ (x = maximal) Synthese von $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2\text{-}\mu,\eta^I\text{-Se}_4]$ ( <b>8</b> ).....	164
6.4.2.	Darstellung von <b>8</b> durch Umsetzung von $\text{LiSe}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}$ mit $\text{MgBr}_2\cdot\text{OEt}_2$ .....	164
6.4.3.	Reaktion von „ $\text{K}_2\text{Se}_6$ “ ; 18-Krone-6 mit $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ in DMF .....	165
6.4.4.	Reaktion von „ $\text{K}_2\text{Se}_6$ “ ; 18-Krone-6 mit $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ in THF .....	166
6.4.5.	Reaktion von „ $\text{K}_2\text{Se}_8$ “ ; 18-Krone-6 mit $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ in DMF .....	167
6.5.	Experimenteller Teil zu Kap. 4.....	167
6.5.1.	Darstellung von und $\text{Py-2-SeH}$ ( <b>11</b> ) und $\text{HPy-2-Se}$ ( <b>12</b> ) .....	167
6.5.2.	Bildung von $[\text{HPy-2-SeH}]^+[\text{Cl}]^-$ ( <b>13</b> ).....	169
6.5.3.	Darstellung von $[\text{H}_2\text{Py-2-Se}]^+[\text{I}]^-$ ( <b>14</b> ) .....	169
6.5.4.	Darstellung von $2,2'\text{-PySeSePy}$ ( <b>15</b> ) .....	170
6.5.5.	Darstellung von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[2\text{-SePy}]^-$ ( <b>16</b> ) .....	170
6.5.6.	Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}]^+[2\text{-SePy}]^-$ ( <b>17</b> ).....	171
6.5.7.	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>18</b> ) .....	172
6.5.8.	Darstellung von $\text{tert-Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>19</b> ) .....	173
6.5.9.	Darstellung von $\text{tert-BuP}(2\text{-SePy})_2$ ( <b>20</b> ) .....	174
6.5.10.	Darstellung von $\text{tert-BuP}(=\text{O})(2\text{-SePy})_2$ ( <b>21</b> ).....	174

6.5.11.	Darstellung von $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-Cu(\mu-Br)]_2$ ( <b>22</b> ) .....	175
6.5.12.	Darstellung von $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-Ag(\mu-Br)]_2$ ( <b>23</b> ) .....	176
6.5.13.	Darstellung von $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-P-AuCl]$ ( <b>24</b> ) .....	177
6.5.14.	Darstellung von $[\{(C_5H_4N-2-Se)_2(^{tert}Bu)P\}-N,N',P-Mo(CO)_3]$ ( <b>25</b> ) .....	178
6.5.15.	Darstellung von $[Au\{SeC(NH_2)_2\}_2]^+[Cl]^-$ ( <b>26</b> ) .....	179
6.6.	Experimenteller Teil zu Kap. 5.....	180
6.6.1.	Darstellung von $[cp(CO)_2FeSeCN]$ ( <b>27</b> ) .....	180
6.6.2.	Darstellung von $[cp(CO)_3WSeCN]$ ( <b>28</b> ).....	180
6.6.3.	Darstellung von $[(Ph_3P)_2Cu\{SeC(NH_2)_2\}Cl]$ ( <b>29</b> ) .....	181
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>182</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>190</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>201</b>
9.1.	Verzeichnis der numerierten Verbindungen.....	201
9.2.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	205
9.3.	Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung .....	206
9.4.	Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der gemessenen Strukturen .....	217



# 1. Einleitung und Problemstellung

Obwohl das Element Selen schon sehr lange bekannt ist (entdeckt wurde es 1817 von *Berzelius* im Bleikammerschlamm der Schwefelsäuredarstellung<sup>[1]</sup>), spielte es lange Zeit in der präparativen organischen Chemie nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich  $\text{SeO}_2$ , elementares Selen und  $\text{KSeCN}$  wurden als Edukte eingesetzt, wobei die selenhaltigen Produkte kaum eine praktische Anwendung fanden und eher von akademischem Interesse waren. Eine zwischenzeitliche Bedeutung erlangte das Element Selen nach der Einführung der von *Patterson* entwickelten Schweratommethode zur Lösung von Kristallstrukturen<sup>[2]</sup>, da mit Einführung von Selen als Schweratom die Festkörperstrukturen von organischen Molekülen lösbar wurden.

Im Jahre 1973 wurde unabhängig voneinander von *Sharpless*<sup>[3]</sup>, *Reich*<sup>[4]</sup> und *Clive*<sup>[5]</sup> mit der *syn*-Eliminierung von  $\text{RSeOH}$  zur Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, die auch heute noch von großer Bedeutung für die Synthese und Transformation von Naturstoffen ist, erstmalig sehr eindrucksvoll das Synthesepotential selenorganischer Verbindungen aufgezeigt (Abb. 1.1.). Seit der Entdeckung dieser Synthese nahm die Entwicklung in der präparativen organischen Chemie unter Einsatz bzw. zur Darstellung von selenorganischen Reagenzien einen rasanten Aufschwung. So wurden ganz unterschiedliche Syntheseprobleme wie z.B. spezielle Umlagerungen, Knüpfungen von C–C-Bindungen oder Ringschlüsse unter milden Bedingungen mit selenorganischen Verbindungen gelöst.

Auch in den anderen Bereichen der modernen Chemie sowie in der Biochemie und der Materialwissenschaft spielt das Element Selen eine große Rolle. In der Elektrotechnik findet es Anwendung zur Herstellung von Gleichrichtern und Photoelementen, in der Metallindustrie als Legierungsbestandteil und in der Glas- und Keramikindustrie als Entfärbungs- und Färbemittel. In der Pharmazie werden einige selenhaltige Präparate gegen Hauterkrankungen eingesetzt<sup>[1]</sup>.

Daneben wird in letzter Zeit verstärkt die Bedeutung von Selen als wichtiges Spurenelement für den Menschen und für viele andere Organismen erkannt bzw. weiter erforscht. So fand man z.B., daß in die Polypeptidketten einiger Enzyme Seleno-cystein eingebaut wird<sup>[6]</sup>.

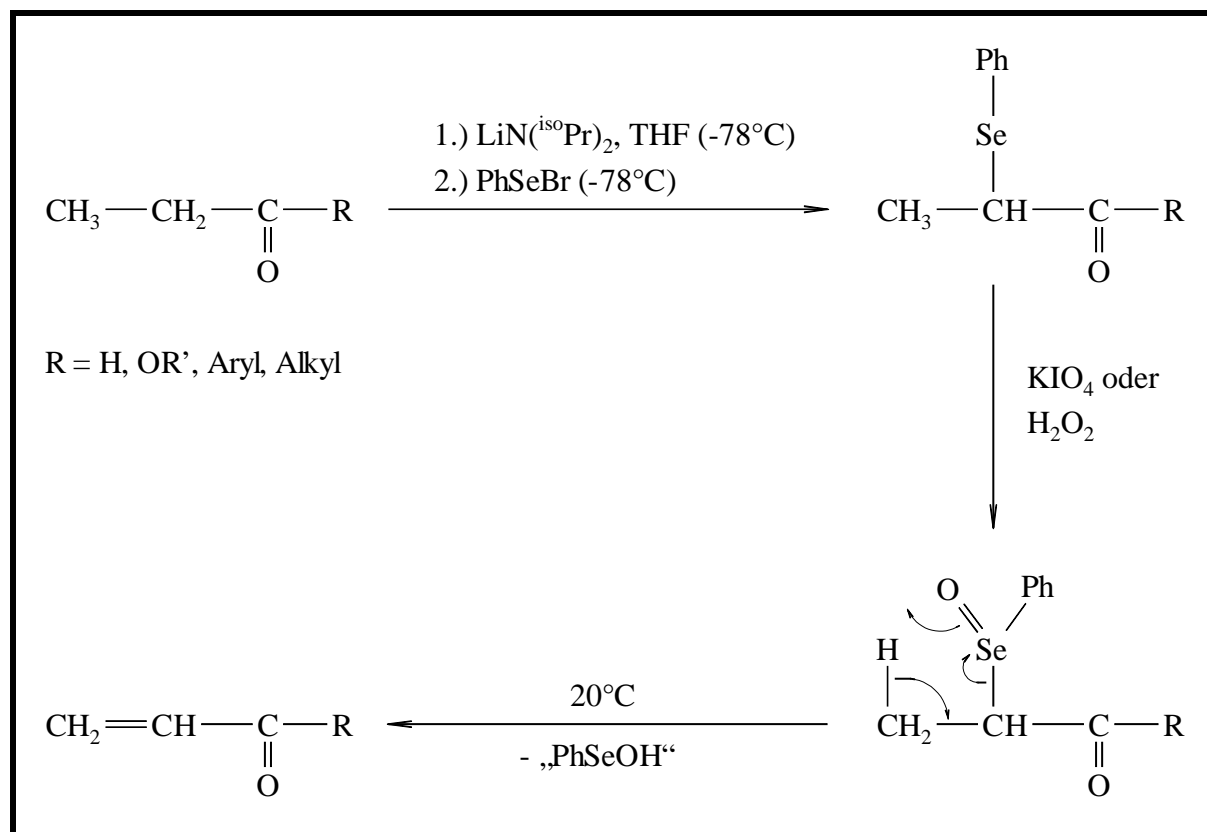


Abb. 1.1.: *syn*-Eliminierung von RSeOH zur Darstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen nach Sharpless<sup>[3]</sup>, Reich<sup>[4]</sup> und Clive<sup>[5]</sup>.

Auch die Koordinationschemie, die sich mit Se-haltigen Donor-Liganden beschäftigt, fristete, verglichen mit den Alkoholat- und Thiolat-Komplexen mit ihren vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten<sup>[7]</sup>, lange Zeit ein Schattendasein. So wurde erst im Jahr 1960 durch Hieber und Beck<sup>[8]</sup> mit der Darstellung von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeEt})_2]$  die Synthese eines Übergangsmetall-Komplexes mit Organoselenolat-Liganden beschrieben. Seit ca. zwölf Jahren nimmt die Zahl von Publikationen zu diesem Thema allerdings ständig zu (Tab. 1.1.). Dafür sind verschiedene Umstände verantwortlich. Zum einen besteht ein erhöhtes akademisches Interesse, da sich die Selenolat-Liganden in der Reaktivität deutlich von den entsprechenden Liganden der leichteren Homologen Sauerstoff und Schwefel unterscheiden, was auf die stärkere Nukleophilie und den nach dem HSAB-Konzept weichen Charakter des Se-Atoms zurückzuführen ist. Andererseits wurden wichtige Anwendungsbereiche für Übergangsmetallselenolato-Komplexe entwickelt. Hauptaugenmerk in der praxisorientierten Forschung wird dabei auf den Umstand gelegt, daß sie unter geeigneten Bedingungen als Quelle für Metallselenide fungieren können, die in der Halbleitertechnik und in der Optoelektronik eine immer größere Rolle spielen<sup>[9]</sup>. Ein großer Durchbruch gelang in diesem Zusammenhang der Gruppe von Kanatzidis, die die für die Solarzellentechnologie wichtige

ternäre Verbindung  $\text{CuInSe}_2$  durch Pyrolyse des Kupfer–Indium–Selenolato–Komplexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2$  synthetisieren konnte (Abb. 1.2.)<sup>[10]</sup>.

Tab. 1.1.: Strukturell charakterisierte Metall–Chalkogenolate<sup>[11]</sup>.

Metall–Chalkogenolat	terminal	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\mu_5$	$\Sigma$
<b>M–OR</b> , davon	14520	3833	611	25	1	18990
Übergangsmetall–OR–Komplexe	11780	3013	437	7	–	15237
<b>M–SR</b> , davon	5604	2258	160	16	–	8038
Übergangsmetall–SR–Komplexe	4849	2152	140	6	–	7147
<b>M–SeR</b> , davon	309	220	9	–	–	538
Übergangsmetall–SeR–Komplexe	237	190	8	–	–	435
<b>M–TeR</b> , davon	42	79	13	5	–	139
Übergangsmetall–TeR–Komplexe	34	72	13	5	–	124

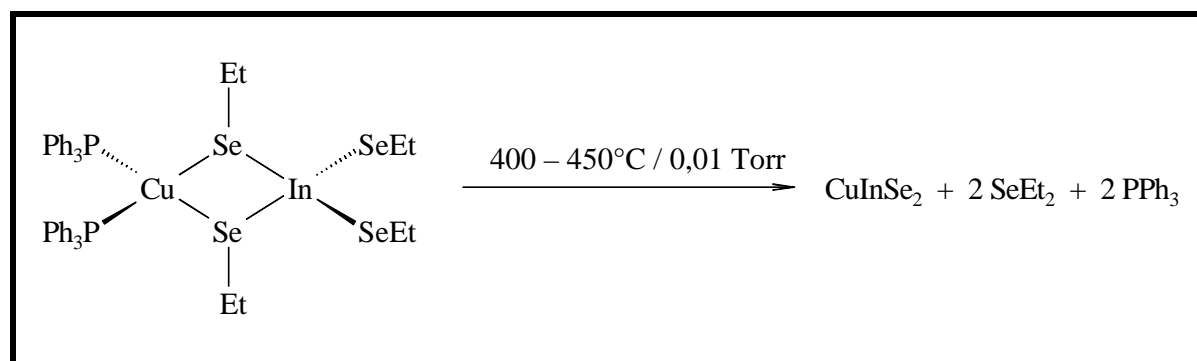


Abb. 1.2.: Thermolyse von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\mu\text{-SeEt})_2(\text{SeEt})_2$  nach Kanatzidis<sup>[10]</sup>.

Auch in der Medizin und in der Biochemie sind Übergangsmetall–Selenolato–Komplexe Gegenstand aktueller Forschungsinteressen. So können möglicherweise die durch die Schwermetalltoxizität verursachten starken Nebenwirkungen von Gold(I)–Thiolato–Komplexen, die zur Behandlung von Polyarthritiden eingesetzt werden, durch den Einsatz der analogen Selenolato–Komplexe drastisch vermindert werden<sup>[12]</sup>.

Übergangsmetall–Selen–Bindungen und –Wechselwirkungen spielen wahrscheinlich auch in einigen Enzymen eine bedeutende Rolle. Im aktiven Zentrum des Enzyms [FeNiSe]–Hydrogenase in *Desulfovibrio baculatus* wurde ein Ni–Se–Abstand von 244 pm ermittelt, und auch in der entsprechenden Hydrogenase in *Methannococcus vanielii* liegen offenbar kurze Ni–Se–Kontakte im aktiven Zentrum vor<sup>[13]</sup>. Um solche Enzyme zu modellieren, wurden Ni–Se–Komplexe der allgemeinen Formel [Ni(SeAr)<sub>2</sub>(L)] (Ar = Ph, Mesityl; L = Tripyridin, Dimethylphenantrolin) dargestellt und strukturell charakterisiert<sup>[14]</sup>.

Zur Darstellung von Übergangsmetallselenolato–Komplexen stehen neben einigen sehr speziellen Synthesen vier im größeren Maßstab anwendbare Reaktionswege zur Verfügung:

- a) Salzeliminierungen durch Umsetzungen von organischen Alkali– bzw. Erdalkali–selenolaten mit geeigneten Metallhalogenido–Komplexen
- b) Selenolysen, ausgehend von Selenolen
- c) Halogensilan–Abspaltungen unter Einsatz von silylierten Selenoethern
- d) oxidative Addition von Organodiseleniden an koordinativ und elektronisch ungesättigte Übergangsmetall–Komplexe

Die Salzeliminierungsreaktionen nach a) sind dabei bei weitem die wichtigsten Reaktionswege (Abb. 1.3.). Die benötigten Alkali– und Erdalkaliselenolate sind zumindest für nicht zu komplexe organische Reste z.B. durch Insertion von elementarem Selen in die betreffende Metall–Kohlenstoff–Bindung oder durch reduktive Spaltung von organischen Diseleniden leicht zugänglich.

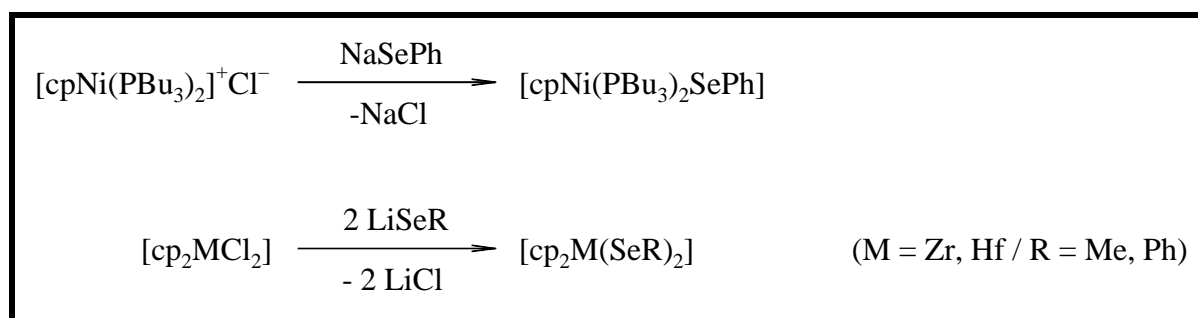


Abb. 1.3.: Beispiele für Darstellungen von Übergangsmetallselenolato–Komplexen durch Salzeliminierungsreaktionen<sup>[15, 16]</sup>.

Ein Beispiel für die Selenolysen nach *b*) ist die Darstellung des monomeren Komplexes  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2\text{SePh}]$  nach Ziegler<sup>[17]</sup> (Abb. 1.4.).

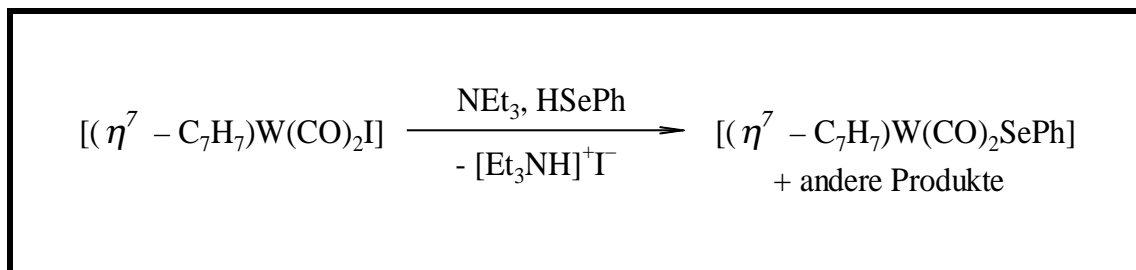


Abb 1.4.: Beispiel für die Darstellung eines Übergangsmetallselenolato-Komplexes durch Selenolyse, ausgehend von einem organischen Selenol<sup>[17]</sup>.

Aus verschiedenen Gründen sind Übergangsmetallselenolato-Komplexe sehr oft nach den genannten Reaktionswegen *a*) und *b*) nicht zugänglich. Beispielsweise zersetzten sich die Reaktionsgemische beim Versuch der Darstellungen von  $[\text{Ph}_3\text{PAuSePh}]$  und  $[\text{dppm}(\text{AuSePh})_2]$  nach *a*) unter Gold- und Selen-Abscheidung vollständig<sup>[18]</sup>. Als Alternative bot sich hier die Halogensilanabspaltung nach *c*) an (Abb. 1.5.).

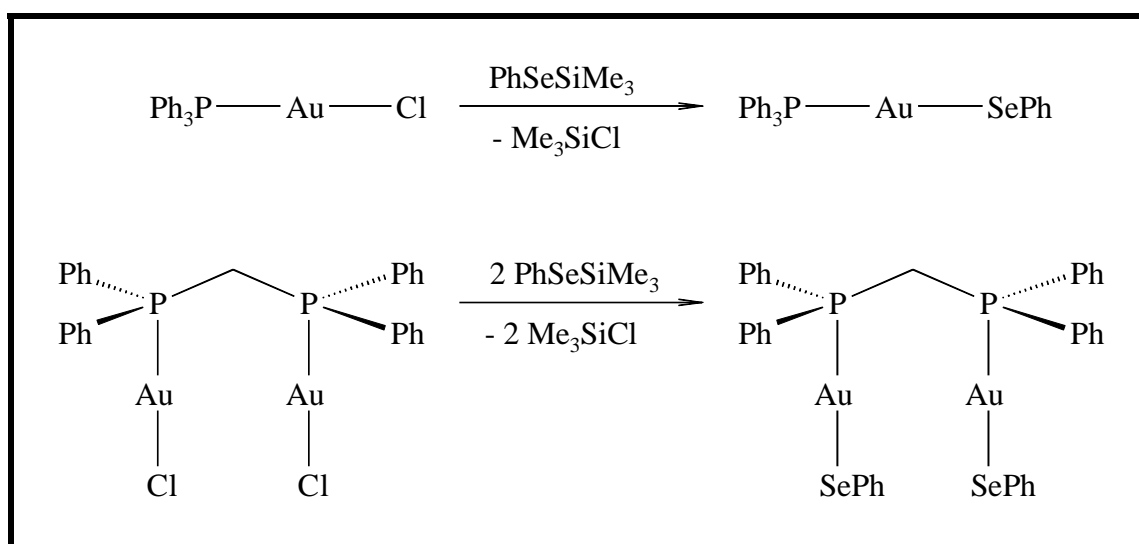


Abb. 1.5.: Beispiele für Darstellungen von Übergangsmetallselenolato-Komplexen durch Halogensilan-Abspaltungen unter Einsatz von silylierten Selenoethern<sup>[18]</sup>.

Eine weitere Alternative zur Darstellung von Übergangsmetallselenolato-Komplexen ist die oxidative Addition von organischen Diseleniden an elektronisch und koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-Komplexe nach Reaktionsweg *d*). Voraussetzung ist natürlich, daß die Diselenide auch verfügbar sind, was nicht immer der Fall ist. Beispiel für dieses Darstellungsverfahren ist die Synthese des ersten Übergangsmetallselenolato-Komplexes  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeEt})_2]$  von *Hieber* und *Beck* (Abb. 1.6.)<sup>[8]</sup>. Auch in unserem Arbeitskreis wurden nach diesem Reaktionsweg neue Komplexe dargestellt. Edukt war dabei das 2,2'-Bispyridyldiselenid, das neben den Se-Atomen auch die Pyridin-Stickstoffatome als potentielle Donoratome besitzt, was zu einer interessanten Komplexchemie führte (Abb. 1.6.)<sup>[19]</sup>.

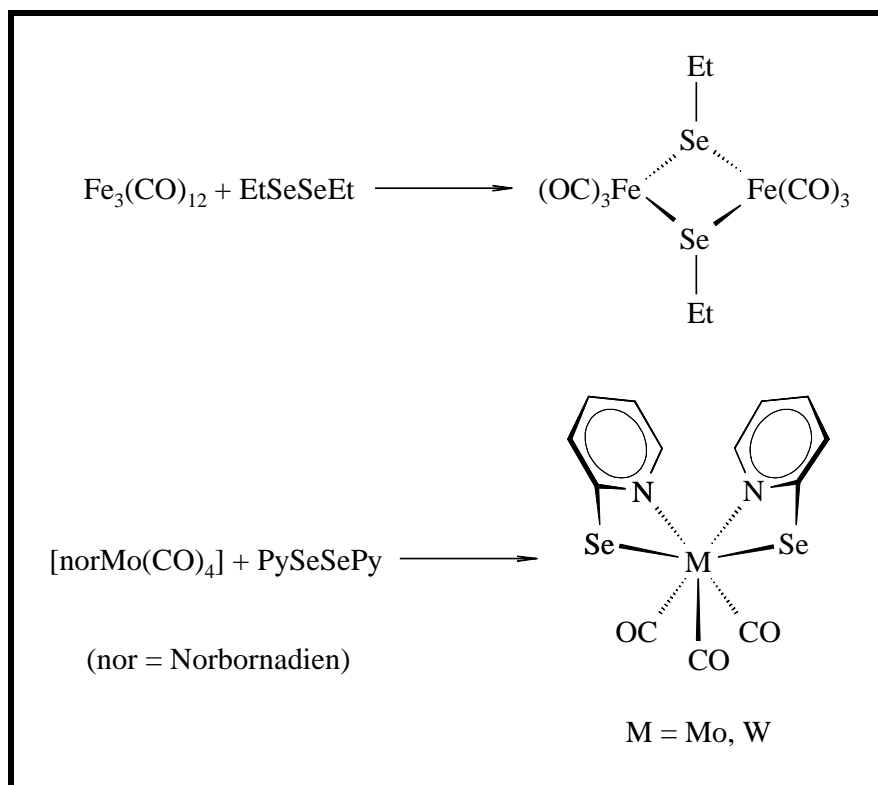


Abb. 1.6.: Beispiele für Darstellungen von Übergangsmetallselenolato-Komplexen durch oxidative Addition von organischen Diseleniden an koordinativ und elektronisch ungesättigte Übergangsmetallkomplexe<sup>[8, 19]</sup>.

Alle bisher bekannten Darstellungsverfahren sind nicht sehr selektiv und außerdem mit z.T. beträchtlichem präparativen Aufwand verbunden. Die Ausbeuten sind häufig gering und die für die genannten Synthesen erforderlichen Edukte wie die Alkali-Selenolate, Selenole und Diselenide sind i.d.R. sehr instabil, extrem oxidationsempfindlich und / oder nur für eine

begrenzte Zahl organischer Reste zugänglich<sup>[20]</sup>. Eine neue, aus unserem Arbeitskreis stammende Darstellungsmöglichkeit von Organometallselenolato-Komplexen umgeht einige dieser Schwierigkeiten. Dabei werden die Komplexe durch Selen-Insertion in Alkalimetall-Übergangsmetallbindungen und anschließende Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen zugänglich. Bisher gelang es auf diesem Syntheseweg, eine Vielzahl von organischen Molybdän- und Wolfram-Komplexen der Form  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{MSeR}]$  bzw. Mangan-Komplexen der Form  $[\{(\text{CO})_4\text{Mn}\}_2(\mu\text{-SeR})_2]$  mit einer großen Bandbreite unterschiedlicher organischer Reste darzustellen (Abb. 1.7.)<sup>[21]</sup>.

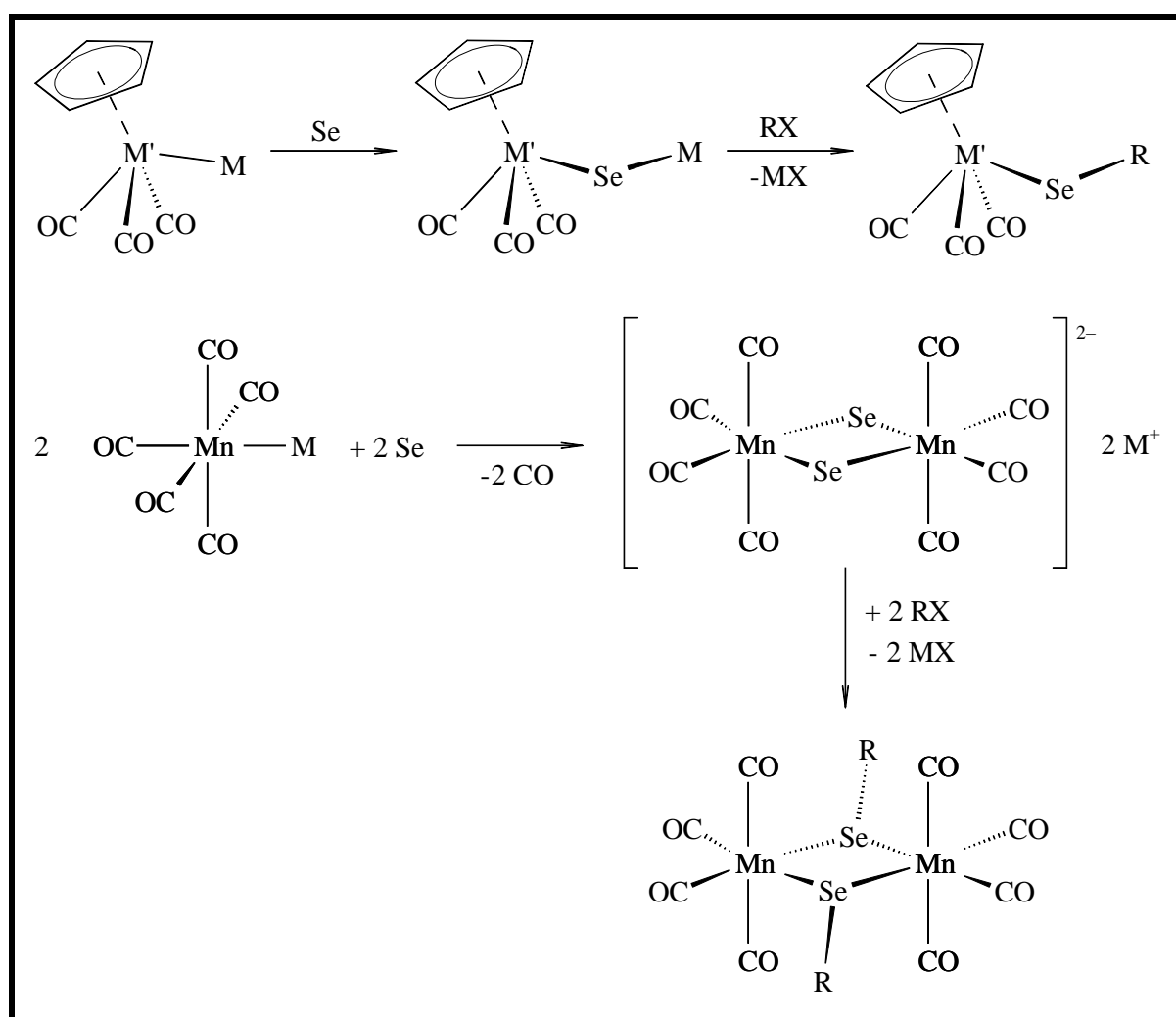


Abb. 1.7. Neue Darstellungsmöglichkeit von Selenolato-Komplexen ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na} / \text{M}' = \text{Mo}, \text{W} / \text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}, -\text{CHSiMe}_3, -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}(=\text{O})\text{Ph}, -\text{C}(=\text{O})\text{OMe}$  u.a.)<sup>[21]</sup>.

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Versuch der Ausweitung des neuen Syntheseweges auf Komplexe anderer Übergangsmetalle, wobei organometallische Eisenselenolato-Komplexe der Form  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  dargestellt werden konnten.

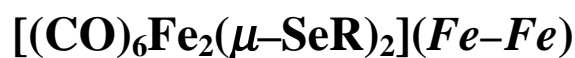
Im Rahmen von früheren Untersuchungen unseres Arbeitskreises<sup>[22]</sup> wurde ein einfacher Syntheseweg zur Darstellung von organometallischen Oligoselenidowolfram(II)-Komplexen mit  $\mu, \eta^I\text{-Se}_x$ -Bindungsmodus ( $x = 2$  bis 4) entwickelt. Edukt der neuen Synthese ist wie bei der Darstellung von Organowolfram(II)-selenolato-Komplexen der Form  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeR}]$  (vgl. Abb. 1.7.) ein Alkali-Carbonyl-Organowolfram(II)  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WM}]$ , in dessen Metall-Metall-Bindung sich bis zu drei Se-Atome insertieren lassen. Die so gebildeten Alkali-organowolfram(II)-selenide lassen sich dann in guten Ausbeuten mit kommerziellem Kieselgel zu Selenido-Komplexen der Form  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I\text{-Se}_x]$  ( $x = 2$  bis 4) oxidieren.

Ziel im zweiten Teil dieser Arbeit war es, den noch unbekannten Reaktionsmechanismus weiter aufzuklären und neue Wolframselenido-Komplexe darzustellen bzw. röntgenographisch zu charakterisieren.

Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Darstellung neuer P-Se-Verbindungen, wobei das 2-Pyridinselenolat-Anion, das in unserem Arbeitskreis schon an verschiedene Übergangsmetalle komplexiert wurde (vgl. z.B. Abb. 1.6.), als Edukt eingesetzt wird. Die resultierenden P-Se-Verbindungen sind nicht nur aus akademischen Gesichtspunkten heraus interessant (z.B. ist die Kristallstruktur von  $\text{P}(\text{SePh})_3$ <sup>[23]</sup> die bislang einzige mit  $(\lambda^3\sigma^3\text{-P})\text{-Se-C}$ -Fragment; <sup>77</sup>Se-NMR-Daten von Verbindungen mit P-Se-C-Einheiten sind äußerst rar); es ist auch vorstellbar, daß geeignete Komplexe mit den neu dargestellten Liganden, die neben den N- und Se- auch P-Donor-Atome enthalten, als Katalysatoren eine Rolle spielen könnten. So wurden z.B. bei Reaktionen von Ketonen mit Propan-2-ol zu den entsprechenden Alkoholen und Aceton für die Katalysatoren *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{N},\text{P},\text{N})]$  bzw. *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{N},\text{P},\text{N})]$ , die den mehrzähligen Liganden Bis(2-oxazolin-2-yl-methyl)phenylphosphin = *N,P,N* enthalten, deutlich höhere katalytische Aktivitäten als für den früher eingesetzten Katalysator  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  ermittelt<sup>[24, 25]</sup>.



## 2. Ein neuer Syntheseweg zur Darstellung von Eisen(I)–selenolato–Komplexen der Form



### 2.1. Einführung

In unserem Arbeitskreis wurde eine Methode entwickelt, mit der in Eintopfreaktionen schnell, kostengünstig und in akzeptablen Ausbeuten Organoselenolato–Komplexe von Mangan, Molybdän und Wolfram dargestellt werden können<sup>[21]</sup>.

Edukte des neuen Syntheseweges sind anorganische Alkali–Carbonylmetallate, die durch reduktive Spaltungen von Metall–Metall–Bindungen oder durch Substitutionen von Halogenatomen aus geeigneten Übergangsmetallkomplexen erhalten werden können. Als Reduktionsmittel haben sich das kommerziell erhältliche  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  (*Superhydrid*® / als 1M Lösung in THF) bzw. die entsprechende Na–Verbindung bewährt. Die Reduktion erfolgt quantitativ innerhalb weniger Minuten, wobei der Verlauf der Reaktion durch den entweichenden Wasserstoff verfolgt werden kann (Abb. 2.1. / 2.2.).

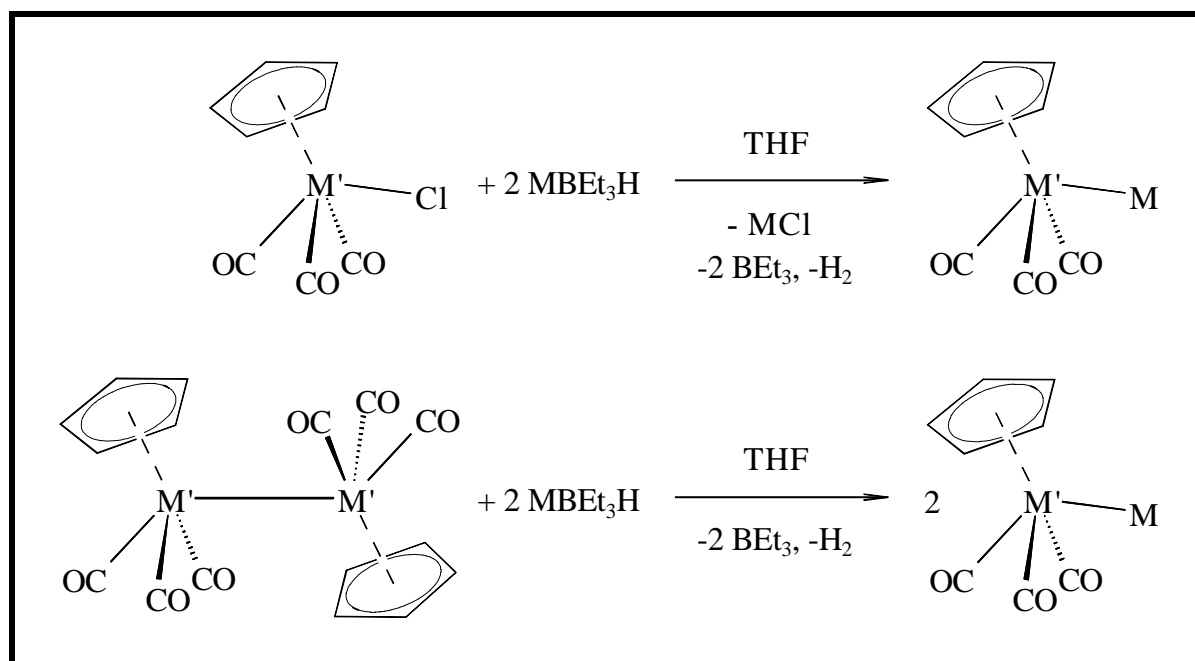
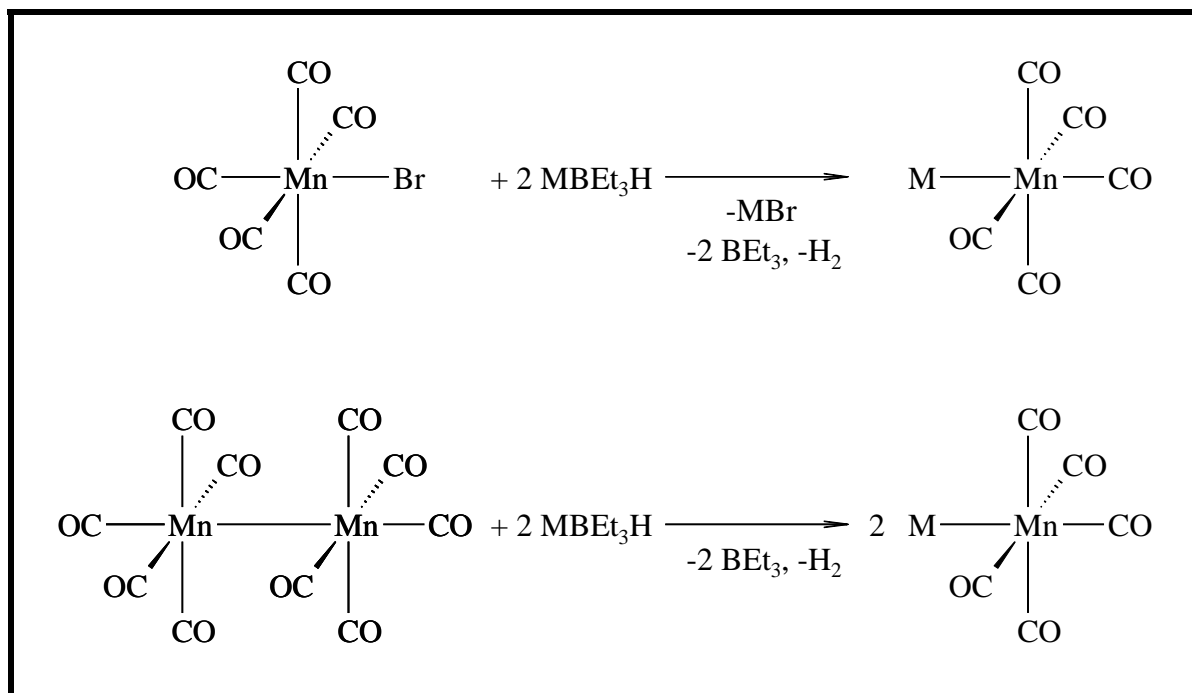
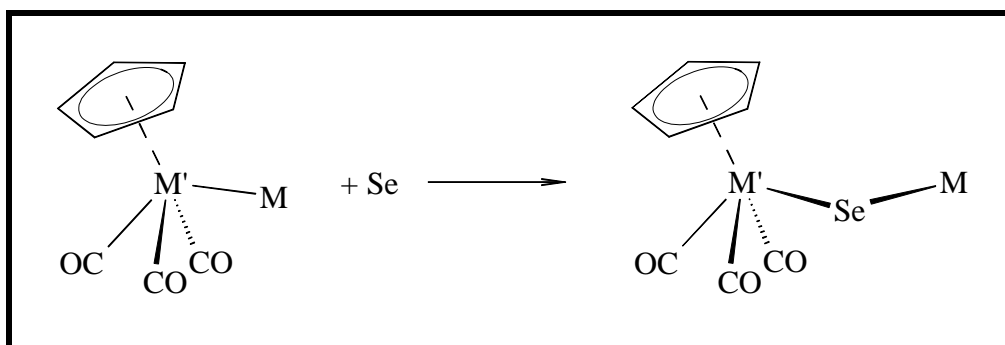


Abb. 2.1.: Darstellung von  $\text{MM}'(\text{CO})_3\text{cp}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na}$  /  $\text{M}' = \text{Mo, W}$ ).

Abb. 2.2.: Darstellung von  $\text{MMn}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ).

Gibt man zu den Carbonyl–Organomolybdaten bzw. –wolframaten bei Raumtemperatur äquimolar graues Selen, inseriert sich dieses innerhalb weniger Sekunden in die Metall–Metall–Bindung (Abb. 2.3.).

Abb. 2.3.: Se–Insertion in die  $\text{MM}'$ –Bindung von  $\text{MM}'(\text{CO})_3\text{cp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na} / \text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ ).

Die Insertion in die Alkalimetall–Mangan–Bindung erfolgt bei Raumtemperatur unter CO–Entwicklung, wobei sich wahrscheinlich ein anionisches zweikerniges Manganselenid bildet (Abb. 2.4.).

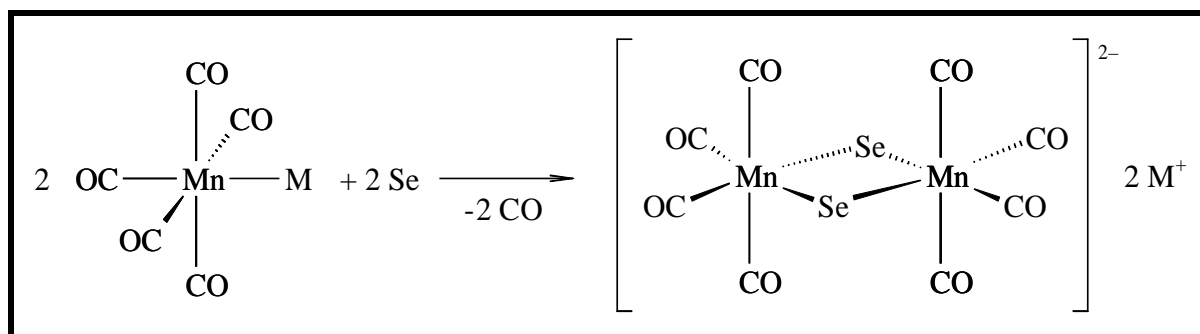


Abb. 2.4.: Umsetzung von  $\text{MMn(CO)}_5$  mit Selen ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ).

Die so erhaltenen Molybdän–, Wolfram– und Manganselenide wurden in unserem Arbeitskreis mit einer Vielzahl von unterschiedlichen organischen Elektrophilen umgesetzt (Abb. 2.5.). Eine Umsetzung mit anorganischen Elektrophilen gelang nicht.

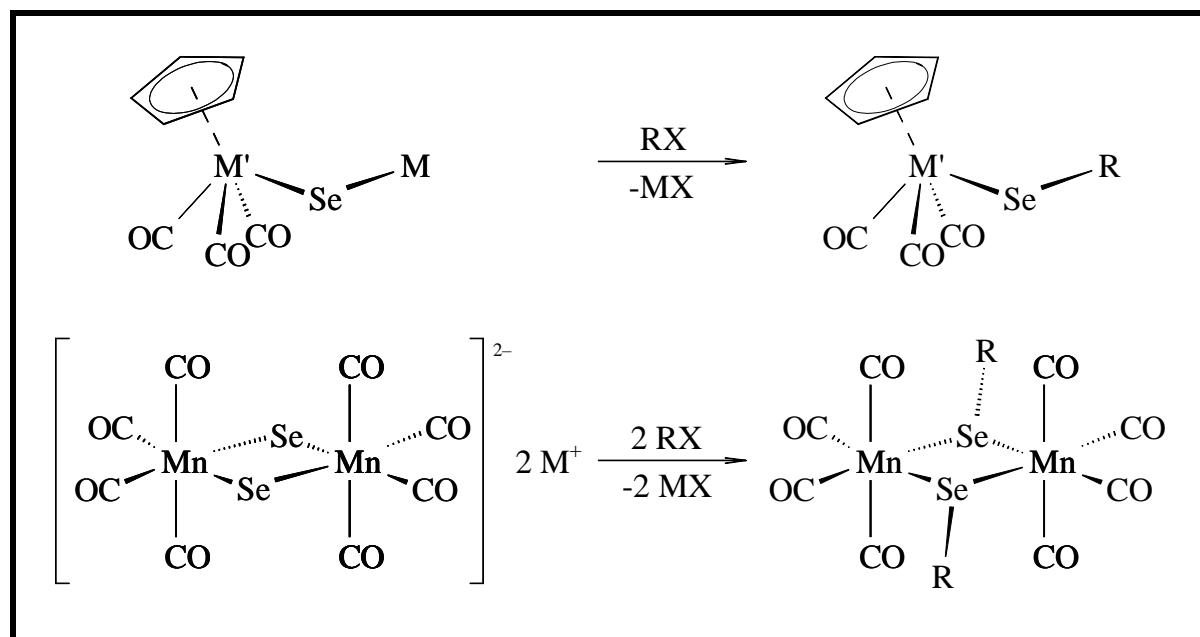


Abb. 2.5.: Umsetzung von Mo–, W– und Mn–seleniden mit organischen Elektrophilen  $\text{RX}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  /  $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$  /  $\text{X} = \text{Halogen}$ ).

Ein Ziel im Rahmen dieser Arbeit war es nun, den neuen Syntheseweg zur Darstellung von Übergangsmetallselenolato–Komplexen auch für andere Metalle zu etablieren. Dies wurde mit einer Reihe von Alkali–Carbonyl–Organometallaten versucht, wobei lediglich die Umsetzungen des nach *Gladysz*<sup>[26]</sup> dargestellten  $M_2Fe(CO)_4$  ( $M = Na, K$ ) bzw. in geringeren Ausbeuten des nach *Hieber*<sup>[27]</sup> dargestellten  $K_2Fe_3(CO)_{11}$  zu Carbonyl–Eisenselenolato–Komplexen führten (Kap. 2.2.). Die anderen Versuche scheiterten entweder daran, daß das Selen nicht mit den Carbonyl–metallaten bzw. das Selenid nicht oder in unerwünschter Weise mit den Elektrophilen reagierte oder aus den Reaktionsgemischen keine analysenreinen Produkte isolierbar waren (vgl. Kap.2.5.).

## 2.2. Darstellung der Komplexe des Typs



### 2.2.1. Darstellung von $M_2[(CO)_6Fe_2(\mu-Se)_2](Fe-Fe)$ ( $M = Na, K$ )

Die Bildung des Anions  $[(CO)_6Fe_2(\mu-Se)_2]^{2-} (Fe-Fe)$ , aus dem dann durch Umsetzung mit Elektrophilen die Eisenselenolato–Komplexe dargestellt werden, kann in guten Ausbeuten prinzipiell auf drei Wegen erfolgen.

Der erste Syntheseweg ist die von *Seyferth*<sup>[28]</sup> durchgeführte reduktive Spaltung der Se–Se–Bindung im Komplex  $[(CO)_6Fe_2(\mu,\eta^2-Se_2)](Fe-Fe)$  mit  $LiBEt_3H$  in THF:

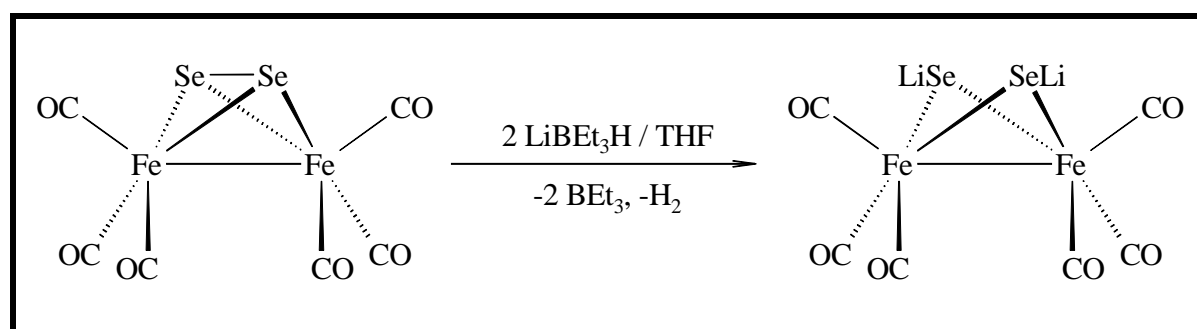


Abb. 2.6.: Darstellung von  $Li_2[(CO)_6Fe_2(\mu-Se)_2](Fe-Fe)$  nach *Seyferth*<sup>[28]</sup>.

Die Reaktion erfolgt in nahezu quantitativer Ausbeute, erfordert aber einen erheblichen präparativen Aufwand. So muß das Edukt  $[(CO)_6Fe_2(\mu,\eta^2-Se_2)](Fe-Fe)$  nach *Hieber*<sup>[29]</sup> in mehreren komplizierten Schritten hergestellt werden, wobei erst der dreikernige

Eisenkomplex  $[(\text{CO})_9\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Se})_2]$  unter sauren Bedingungen durch die Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  mit  $\text{Se}_5^{2-}$  oder  $\text{SeO}_3^{2-}$  dargestellt und dieser dann mit NaOMe in den zweikernigen Komplex überführt werden muß.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Alternativen zur Darstellung des Anions  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2]^{2-}$  (*Fe-Fe*) sind dagegen Eintopfreaktionen, die von den Carbonylferraten  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) ausgehen. Diese können nach Gladysz<sup>[26]</sup> durch dreistündiges Refluxieren einer THF-Lösung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit zwei Äquivalenten  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  (*K-selectride*®) oder durch dreistündiges Refluxieren einer THF-Lösung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit 6 Äquivalenten  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  als weiße bis hellbraune Suspensionen gewonnen werden. Gibt man zu einer der so dargestellten  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Suspensionen pro Eisenäquivalent zwei Äquivalente Selen, lösen sich die Feststoffe unter Tieftotfärbung der Reaktionslösung sofort auf, wahrscheinlich unter Bildung der labilen einkernigen Komplexsalze „ $[\text{M}_2\text{Se}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ “. Nach ca. 15 s setzt dann eine heftige CO-Gasentwicklung ein, wobei unter  $\text{M}_2\text{Se}_2$ -Abspaltung das Anion  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2]^{2-}$  (*Fe-Fe*) entsteht. Pro Eisenäquivalent sind also aufgrund des postulierten Zwischenproduktes zwei Äquivalente Selen notwendig (Abb. 2.7.). Äquimolare Ansätze führten nach Umsetzungen mit organischen Elektrophilen zu schwerlöslichen Substanzgemischen, aus denen keine analysenreinen Produkte isolierbar waren.

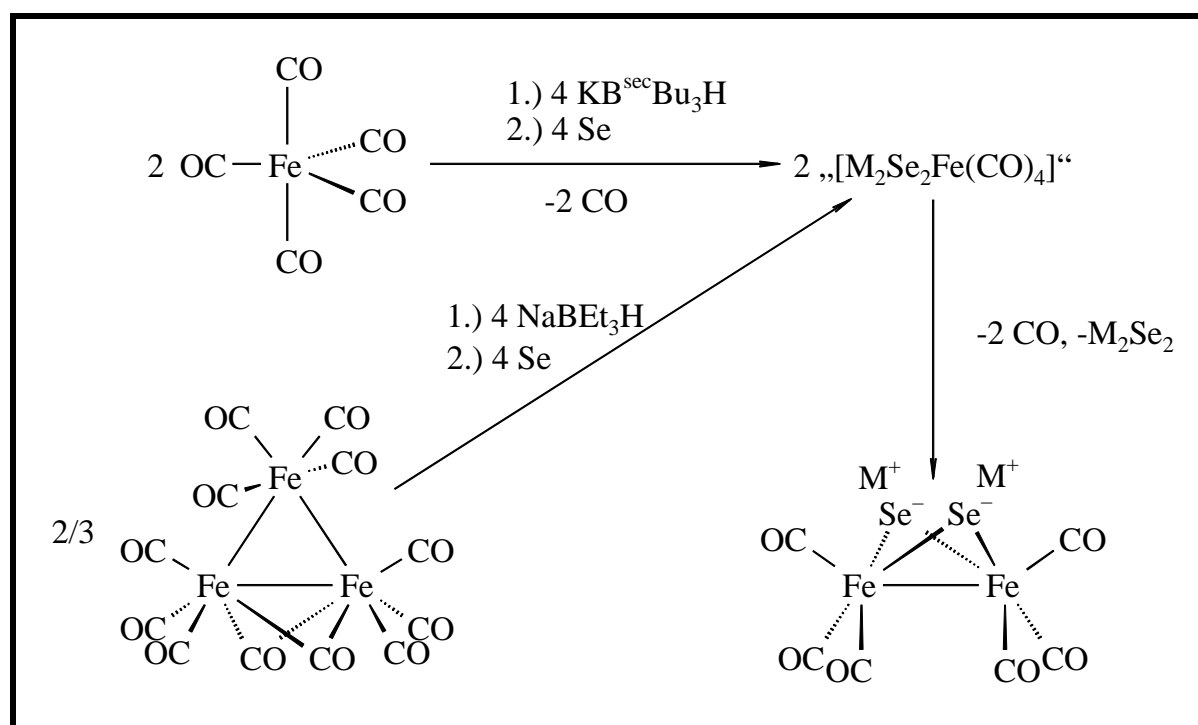


Abb. 2.7.: Neue Synthesewege zur Darstellung von  $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$   
 ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ).

Das Anion  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2]^{2-}$  ( $\text{Fe-Fe}$ ) bildet sich auch bei der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ , dargestellt nach der Methode von *Hieber*<sup>[27]</sup>, mit grauem Selen in THF. Die Ausbeute des nach der Umsetzung mit Benzylchlorid entstehenden Komplexes  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})_2](\text{Fe-Fe})$  (**2**) war aber niedriger als bei den Darstellungen aus den Carbonylferraten  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

### 2.2.2. Darstellung der Komplexe $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$ durch Umsetzung von $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit Elektrophilen

In den letzten 10 Jahren sind aus den Gruppen *Mathur* und *Shieh*<sup>[30–34]</sup> einige Veröffentlichungen zur Darstellung und Charakterisierung von Eisen(I)–selenolato–Komplexen der Form  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  erschienen. Grundstruktur dieser Komplexe ist immer ein  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ –*Butterfly*–Gerüst, in dem die Eisenatome durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind.

Als Edukt wurde bis auf eine Ausnahme der Komplex  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})$ <sup>[29]</sup> eingesetzt, wobei die Eisen(I)–selenolato–Komplexe durch Reaktionen mit Alkinen<sup>[30]</sup>, Carben–Insertion in die Se–Se–Bindung<sup>[31]</sup> oder durch Se–Se–Bindungsspaltung<sup>[28]</sup> (vgl. Kap. 2.2.1.) und anschließender Umsetzung mit organischen Elektrophilen<sup>[32]</sup> synthetisiert wurden. Desweiteren wurden in jüngerer Zeit auch Umsetzungen mit Alkynyl–Fischer–Carben–Komplexen beschrieben, deren Reaktionsprodukte ebenfalls als Selenolato–Komplexe aufzufassen sind<sup>[33]</sup>. Die einzige bisher veröffentlichte Ausnahme, in der bei der Synthese nicht von dem Edukt  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})$  ausgegangen wird, ist die Reaktion des Eisenselenido–Clusters  $[\text{SeFe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$  mit Elektrophilen, wobei in Abhängigkeit des eingesetzten Elektrophiles neben anderen Produkten auch Eisen(I)–selenolato–Komplexe des Typs  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  entstehen können<sup>[34]</sup>.

Alternativen für die genannten Synthesewege, für die immer das präparativ aufwendige  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})$  hergestellt werden muß, sind die Umsetzungen der nach Kap. 2.2.1. in Eintopfreaktionen dargestellten Komplex–Salze  $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit unterschiedlichen organischen Halogeniden oder mit  $[\text{cpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ . Die entstehenden Komplexe  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  fallen in moderaten bis guten Ausbeuten

an, wenn das Elektrophil in Überschüssen eingesetzt werden kann (Elektrophil =  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ ). Muß aufgrund mehrerer Reaktionsstellen pro Halogenatom äquimolar gearbeitet werden, sind die Ausbeuten schlechter (Elektrophil =  $o\text{-(BrCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2,3\text{-(BrCH}_2)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ). Ausnahme bildet die Reaktion mit  $[\text{cpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ , bei der trotz des äquimolaren Umsatzes die höchsten Ausbeuten erreicht werden.

In Tab. 2.1. sind die Reaktionen von  $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit Elektrophilen  $\text{RX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ), die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, dargestellt.

Tab. 2.1.: Darstellung der Komplexe  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  durch Umsetzung der Selenide  $\text{M}_2[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit Elektrophilen.

Komplex	RX	Reaktionsweg <sup>a)</sup>	Ausbeute [%]
1	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	A und B	43 und 52
2	$\text{PhCH}_2\text{Cl}$	A und B	44 und 46
3	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$	A	47
4	$o\text{-(BrCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	A und B	34 und 15
5		A	46 / 11 <sup>b)</sup>
6	$\text{cpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	A	64
<p>a) Reaktionsweg A: Darstellung von <math>\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4</math> durch Umsetzung von <math>\text{Fe}(\text{CO})_5</math> mit <math>\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}</math>  Reaktionsweg B: Darstellung von <math>\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4</math> durch Umsetzung von <math>\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}</math> mit <math>\text{NaBEt}_3\text{H}</math>  b) nur 11% konnten nach der Umkristallisation des öligen Rohproduktes (46%) zurückgewonnen werden</p>			

Bei den Komplexen **1** bis **6** handelt es sich um tiefrote kristalline Verbindungen, die als Feststoffe mehrere Monate und in Lösung mehrere Stunden bis Tage stabil sind.

Der vierkernige Eisen–Komplex  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{-SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2](\text{Fe}^I\text{-Fe}^I)$  (**6**) stellt eine Besonderheit dar; er ist das Produkt der bisher einzigen erfolgreichen Umsetzung eines der in unserem Arbeitskreis dargestellten Selenide mit einem organometallischen Elektrophil.

### 2.3. Isomerie und Analytik

Prinzipiell sind von den Komplexen des Typs  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe}\text{-}\text{Fe})$  durch axiale und äquatoriale Anordnungen der Reste, bezogen auf den  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ –Vierring des *Butterfly*–Gerüsts, drei Isomere möglich (Abb. 2.8.), die sowohl in Lösung durch NMR–Spektroskopie (Tab. 2.2.) als auch im Feststoff durch Röntgenstrukturanalysen (Kap. 2.4.) nachgewiesen wurden.

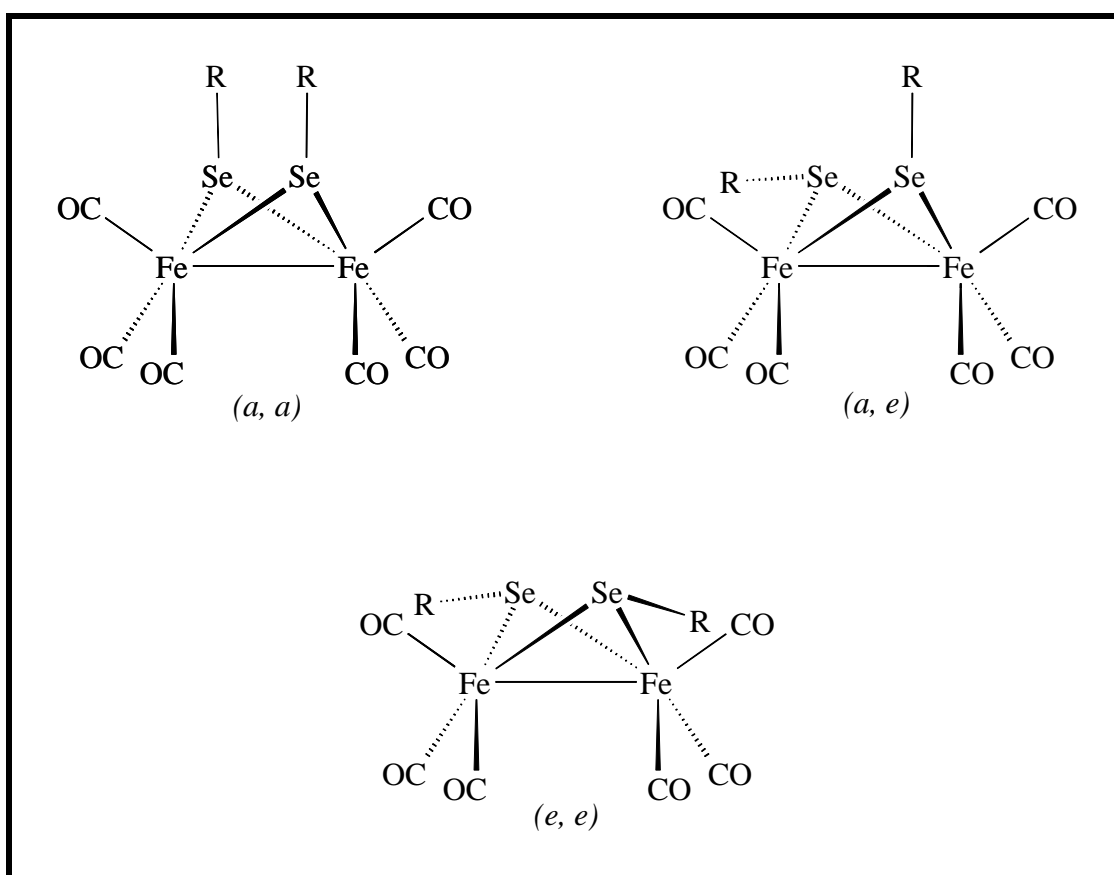
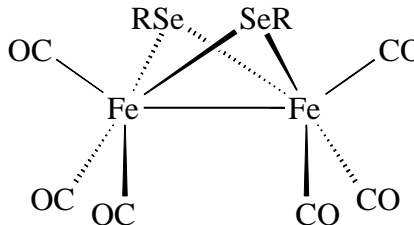


Abb. 2.8.: Die drei möglichen Isomere in den Komplexen  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe}\text{-}\text{Fe})$ .



Tab. 2.2.: Ausgewählte chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] in den NMR–Spektren der Komplexe **1** bis **6**.

				
Komplex	R	$^1\text{H}$ –NMR [ $\text{CH}_2$ , cp]	$^{13}\text{C}$ –NMR ( $\text{CH}_2$ , cp)	$^{77}\text{Se}$ –NMR <sup>a)</sup>
<b>1</b>	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2$	1,78 s <sup>b)</sup>	14,2 s <sup>b)</sup>	90,4 s <sup>b)</sup>
<b>2</b>	$\text{PhCH}_2$	3,59 s / 4,01 s / 4,03 s <sup>c)</sup>	27,6 s / 32,8 s <sup>b)</sup>	222,6 s / 273,0 s / 295,5 s <sup>b)</sup>
<b>3</b>	$p\text{--O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	3,73 s / 4,16 s <sup>c)</sup>	16,6 s / 31,9 s <sup>b)</sup>	274,8 s / 309,5 s <sup>b)</sup>
<b>4</b>	$o\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	3,52 d / 3,86 d / $^2J_{\text{H-H}} = 11,7 \text{ Hz}^{\text{b)}}$	25,3 s <sup>b)</sup>	221,3 s <sup>b)</sup>
<b>5</b>	$2,3\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$	3,67 m / 4,26 m <sup>b,d)</sup>	25,8 <sup>b)</sup>	
<b>6</b>	$\text{cpFe}(\text{CO})_2$	5,20 s / 5,28 s / 5,35 s <sup>c)</sup>	87,35 s / 87,55 s <sup>c)</sup>	29,9 s / 258,7 s / 305,3 <sup>b)</sup>

a) gegen  $\text{Me}_2\text{Se}$ , ext. / b)  $\text{CDCl}_3$  / c)  $\text{D}_6\text{--Aceton}$  / d) aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen zeigten sich statt der zu erwartenden Dubletts für die nicht äquivalenten Protonen der  $\text{CH}_2$ –Gruppen Multipletts

Die  $^1\text{H}$ –,  $^{13}\text{C}$ – und  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Daten des Komplexes **1** zeigen, daß die beiden  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ –Gruppen äquivalent sind. Da durch eine Röntgenstrukturanalyse im Feststoff das *e,e*–Isomer nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß auch in Lösung nur dieses eine Isomer vorliegt, was auf den sterischen Anspruch der sperrigen  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ –Gruppen zurückzuführen sein könnte. Die beiden Komplexe **4** und **5** mit den die Se–Atome überbrückenden organischen Resten können dagegen nur *a,a*–Isomere bilden. Dementsprechend sind in den  $^{13}\text{C}$ –NMR–Spektren für die C–Atome der beiden äquivalenten Methylengruppen von **4** und **5** bzw. im  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektrum von **4** (von **5** steht aufgrund der geringen Ausbeute an kristallisiertem Produkt und aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen kein  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektrum zur Verfügung) jeweils Singulets zu beobachten. Die zwei Dubletts bzw. Multipletts für die Protonen der Methylengruppen in den  $^1\text{H}$ –NMR–Spektren von **4** bzw. **5** resultieren aus den innerhalb der Methylengruppen nicht äquivalenten Protonen ( $^2\text{J}$ –Kopplungen). In den  $^1\text{H}$ –,  $^{13}\text{C}$ – und  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren der Komplexe **2** und **6** werden Resonanzen für drei, in den Spektren von **3** dagegen nur für zwei nicht äquivalente Liganden detektiert.

Die chemischen Verschiebungen in den  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren der Komplexe mit mehreren Isomeren können nicht eindeutig zugeordnet werden. Auffällig sind jedoch zum einen die ähnlichen Resonanzen in den  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren der beiden Benzylselenolato–Komplexe **2** und **3** und zum anderen die im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Werte für die chemische Verschiebung von **4** und für eines der Signale des mit **4** vergleichbaren Komplexes **2**. Da **4** nur als *a,a*–Isomer vorkommt, könnte es sein, daß die gleiche Resonanz im Spektrum von **2** auch diesem Isomer entspricht.

Das im Vergleich zu den  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Resonanzen der Komplexe **2** bis **4** hochfeldverschobene Signal von **1** (90,4 ppm) ist auf den stark elektronenschiebenden Effekt und die damit verbundene Abschirmung des Se–Kernes durch die  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ –Gruppen zurückzuführen. Vergleichbare chemische Verschiebungen werden in der Literatur für andere Alkylselenolato–Komplexe angegeben (z.B.  $\delta = 45,5$  ppm für  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeMe})_2](\text{Fe–Fe})^{[32]}$  /  $\delta = 67,6$  ppm für  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–SeCH}_2\text{Se})](\text{Fe–Fe})^{[31b]}$ ). Dagegen liegen die  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Signale der Benzyl– bzw. *o*–Xylylselenolato–Komplexe ( $\delta = 221,3$  bis 309,5 ppm) zwischen denen der genannten Alkylselenolato–Komplexe und denen für Alkynylselenolato–Komplexe (z.B.  $\delta = 369,3$  und 458,8 ppm für  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{–trans–SeC}_4\text{H}_2\text{Se})](\text{Fe–Fe})^{[30f]}$ ). Die chemischen Verschiebungen im  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektrum des vierkernigen Eisenkomplexes **6** ( $\delta = 29,9$ ; 258,7 und 305,3 ppm) sind aufgrund der komplett

unterschiedlichen elektronischen Beeinflussung der Selen–Kerne durch die  $\text{cpFe(CO)}_2$ –Reste nur begrenzt mit den Daten der organischen Selenolato–Komplexe **1** bis **4** vergleichbar.

Das Gleichgewicht zwischen den Isomeren der Komplexe **2**, **3** und **6** stellt sich in Lösung schnell ein. Dementsprechend ist es nicht möglich, die Isomere säulenchromatographisch zu trennen. NMR–Spektren der Lösungen von zuvor einkristallin vorliegenden Feststoffen unterscheiden sich nicht von den Spektren, die vor der Kristallisation gemessen wurden.

Von den Komplexen **1** bis **6** konnten passende Elementaranalysen erhalten werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß **3** mit einem halben Äquivalent Toluol aus einer gesättigten Toluol / Petrolether (30 – 70°C) –Lösung kristallisierte. Das pro Formeleinheit von **3** vorhandene halbe Toluolmolekül ist auch im  $^1\text{H}$ – und  $^{13}\text{C}$ –NMR–Spektrum nachzuweisen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle entstanden dagegen durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lösung von **3** und enthielten statt des Toluols ein Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro asymmetrischer Einheit.

In den Massenspektren der Komplexe **1** bis **5** ist jeweils der Molekülpeak vorhanden; zudem ähneln sich die Fragmentierungsmuster. Im Massenspektrum des Komplexes **6**, der röntgenstruktur– und elementaranalytisch sowie NMR– und IR–spektroskopisch nachgewiesen wurde, können die einzelnen Fragmente dagegen nicht eindeutig zugeordnet werden; der Molekülpeak fehlt.

Die CO–Gruppen der Komplexe wurden neben den anderen Analytikverfahren auch IR–spektroskopisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1} = 2060 \pm 7 / 2030 \pm 6 / 1990 \pm 7$ ) nachgewiesen.

## 2.4. Kristallstrukturen

### 2.4.1. Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Fe-Fe})$ (**1**)

Einkristalle von **1** entstanden durch Abkühlen einer gesättigten Ethanol–Lösung auf  $-60^\circ\text{C}$  in Form roter Pyramiden. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abb. 2.9.).

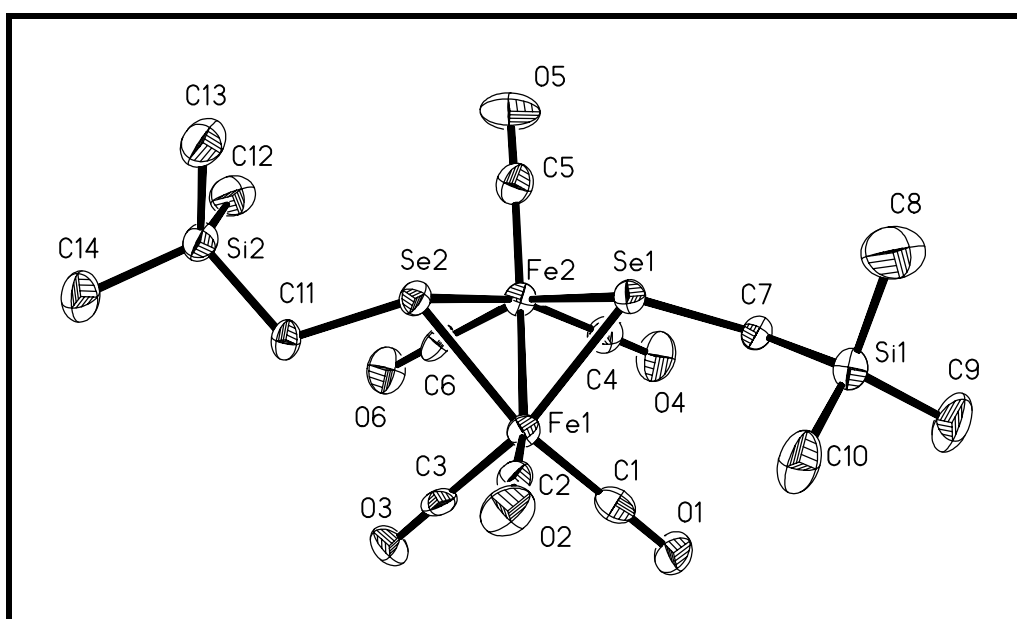


Abb. 2.9.: Kristallstruktur von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Fe-Fe})$  (**1**), ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Zentrale Struktureinheit in **1** ist das  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ –*Butterfly*–Gerüst mit einem Interplanarwinkel zwischen den  $\text{FeSeFe}$ –Flächen von  $95,19(3)^\circ$ . Beide  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ –Gruppen befinden sich, bezogen auf die  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ –Einheit, in äquatorialer Position, so daß von den drei möglichen Isomeren (Abb. 2.8.) die *e,e*–Form vorliegt. Ebenfalls in der *e,e*–Form kristallisiert der Komplex  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})_2](\text{Fe-Fe})$ <sup>[32]</sup>.

Die Fe–Se–Bindungslängen von **1** (238,25(8) bis 238,81(8) pm) liegen im selben Bereich wie die von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})_2](\text{Fe-Fe})$  (236,5(10) bis 239,8(9) pm),  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{-SeC(Ph)=C(H)Se}\}](\text{Fe-Fe})$ <sup>[30b]</sup> (237,92(9) bis 239,01(9) pm),

$[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})^{[29]}$  (235,4(2) bis 237,8(2) pm) und anderen Komplexen des Typs  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})^{[30-34]}$ . Der Fe–Fe–Abstand (255,56(9) pm) entspricht einer Fe–Fe–Einfachbindung und zeigt im Vergleich mit den genannten Strukturen keine Auffälligkeiten (Fe–Fe zwischen ca. 251 und 258 pm).

Durch die *Butterfly*–Geometrie kommt es zu einem mit 297,4(1) pm relativ kurzen Se···Se–Kontakt, der deutlich kleiner ist als die Summe der *van der Waals*–Radien (400 pm<sup>[35]</sup>). Im Vergleich dazu entspricht der Se···Se–Abstand in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})$  mit 229,3(2) pm einer typischen Se–Se–Einfachbindung.

Die sehr kleinen und nur wenig voneinander abweichenden Fe–Se–Fe–Winkel in Komplexen des Typs  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$  (ca. 63 bis 66° / in **1**: 64,78(2) und 64,79(3)°) werden von den wenig variierenden Fe–Fe– und Fe–Se–Bindungslängen geometrisch vorgegeben. Die Se–Fe–Se–Winkel dagegen sind, da keine Se–Se–Bindungen mit relativ konstanten Bindungslängen vorliegen, wesentlich flexibler (74 bis 90°); ihre Werte und damit natürlich auch die Werte für die Fe–Se–Fe–Interplanarwinkel bzw. die Se···Se–Abstände werden dabei von den Substituenten am Selen bestimmt. In der Struktur von **1** betragen die Se–Fe–Se–Winkel 77,11(3) und 77,18(3)°, nahezu identische Werte (77,18(15) und 77,2(1) pm) wurden in der Struktur von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})_2](\text{Fe-Fe})$  ermittelt. Sind die beiden Se–Atome Teil eines Bis–selenolat–Chelatliganden, hängen die Se–Fe–Se–Winkel von der Geometrie des Liganden und der Zahl der überbrückenden C–Atome ab. So sind die entsprechenden Winkel in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeC}_2\text{H}_4\text{Se})](\text{Fe-Fe})^{[31b]}$  (82,26(3)°), in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se, Se'-o-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})](\text{Fe-Fe})$  (**4**) (88,61(4)° und 88,89(5)°) und in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu, \eta^2\text{-Se, Se'-2,3-SeCH}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Se}\}](\text{Fe-Fe})$  (**5**) (89,78(2) und 89,93(2)°) größer und in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Se})](\text{Fe-Fe})^{[31b]}$  (74,27(2) und 74,43(3)°) kleiner als in **1**.

**Tabelle 2.3.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in **1**.**

Fe(1)–C(1)	175.8(5)	C(3)–O(3)	114.6(5)
Fe(1)–C(3)	178.8(5)	Se(1)–C(7)	196.8(4)
Fe(1)–C(2)	181.0(5)	Se(1)–Fe(2)	238.81(8)
Fe(1)–Se(1)	238.25(8)	C(7)–Si(1)	187.2(4)
Fe(1)–Se(2)	238.59(8)	Si(1)–C(10)	184.3(5)
Fe(1)–Fe(2)	255.56(9)	Si(1)–C(9)	185.1(5)
C(1)–O(1)	115.6(5)	Si(1)–C(8)	185.5(5)
C(2)–O(2)	114.2(5)	Fe(2)–C(6)	177.3(5)

Fe(2)–C(4)	178.1(5)	Se(2)–C(11)	197.0(4)
Fe(2)–C(5)	178.6(5)	C(11)–Si(2)	187.5(4)
Fe(2)–Se(2)	238.44(8)	Si(2)–C(14)	184.5(5)
C(4)–O(4)	114.6(5)	Si(2)–C(13)	185.5(5)
C(5)–O(5)	114.8(5)	Si(2)–C(12)	186.6(5)
C(6)–O(6)	114.7(5)		
C(1)–Fe(1)–C(3)	90.4(2)	C(6)–Fe(2)–C(4)	91.8(2)
C(1)–Fe(1)–C(2)	98.1(2)	C(6)–Fe(2)–C(5)	100.2(2)
C(3)–Fe(1)–C(2)	101.4(2)	C(4)–Fe(2)–C(5)	99.6(2)
C(1)–Fe(1)–Se(1)	92.08(14)	C(6)–Fe(2)–Se(2)	92.30(15)
C(3)–Fe(1)–Se(1)	153.88(14)	C(4)–Fe(2)–Se(2)	159.26(15)
C(2)–Fe(1)–Se(1)	104.01(14)	C(5)–Fe(2)–Se(2)	99.65(15)
C(1)–Fe(1)–Se(2)	162.5(2)	C(6)–Fe(2)–Se(1)	156.55(15)
C(3)–Fe(1)–Se(2)	93.37(14)	C(4)–Fe(2)–Se(1)	91.38(15)
C(2)–Fe(1)–Se(2)	97.99(15)	C(5)–Fe(2)–Se(1)	102.1(2)
Se(1)–Fe(1)–Se(2)	77.18(3)	Se(2)–Fe(2)–Se(1)	77.11(3)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	105.0(2)	C(6)–Fe(2)–Fe(1)	99.13(15)
C(3)–Fe(1)–Fe(2)	96.59(14)	C(4)–Fe(2)–Fe(1)	101.63(15)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	150.58(14)	C(5)–Fe(2)–Fe(1)	150.64(15)
Se(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.71(2)	Se(2)–Fe(2)–Fe(1)	57.64(2)
Se(2)–Fe(1)–Fe(2)	57.58(2)	Se(1)–Fe(2)–Fe(1)	57.50(2)
O(1)–C(1)–Fe(1)	179.4(4)	O(4)–C(4)–Fe(2)	179.1(4)
O(2)–C(2)–Fe(1)	179.3(5)	O(5)–C(5)–Fe(2)	179.0(5)
O(3)–C(3)–Fe(1)	177.2(4)	O(6)–C(6)–Fe(2)	179.4(4)
C(7)–Se(1)–Fe(1)	111.01(13)	C(11)–Se(2)–Fe(2)	113.82(12)
C(7)–Se(1)–Fe(2)	111.80(12)	C(11)–Se(2)–Fe(1)	110.30(12)
Fe(1)–Se(1)–Fe(2)	64.78(2)	Fe(2)–Se(2)–Fe(1)	64.79(3)
Si(1)–C(7)–Se(1)	113.9(2)	Si(2)–C(11)–Se(2)	115.1(2)
C(10)–Si(1)–C(9)	111.0(2)	C(14)–Si(2)–C(13)	111.0(2)
C(10)–Si(1)–C(8)	108.9(3)	C(14)–Si(2)–C(12)	110.3(2)
C(9)–Si(1)–C(8)	111.3(3)	C(13)–Si(2)–C(12)	110.0(2)
C(10)–Si(1)–C(7)	111.6(2)	C(14)–Si(2)–C(11)	106.0(2)
C(9)–Si(1)–C(7)	106.3(2)	C(13)–Si(2)–C(11)	109.3(2)
C(8)–Si(1)–C(7)	107.8(2)	C(12)–Si(2)–C(11)	110.2(2)

---

## 2.4.2. Kristallstruktur von



Einkristalle von **3** entstanden durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–Lösung bei –60°C in Form roter Nadeln. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P –1. In der Struktur von **3** ist pro Formeleinheit ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten.

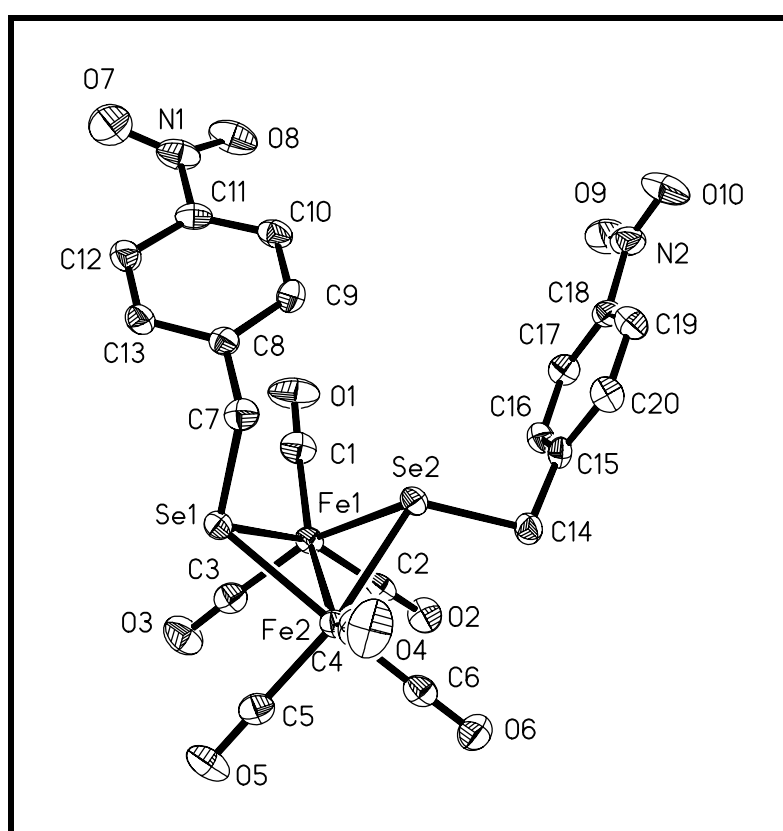


Abb. 2.10.: Kristallstruktur von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu,p\text{-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Fe}-\text{Fe})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**), ohne Wasserstoffatome und ohne CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Verbindung **3** kristallisiert als *a,e*-Isomer (vgl. Abb. 2.8.). Der *Butterfly*-Winkel zwischen den Fe–Se–Fe–Flächen (101,56(3)°) ist hier deutlich größer als in der Struktur von **1** (95,19(3)°). Dementsprechend müssen natürlich auch die Werte für den Se···Se–Abstand (309,3(1) pm / in **1** beträgt er 297,4(1) pm) und für die Se–Fe–Se–Winkel (81,27(3) und 81,59(3) / in **1**: 77,11(3) und 77,18(3)°) größer sein. Die Bindungslängen im *Butterfly*-Gerüst (Fe–Fe = 255,84(9) pm / Fe–Se = 235,84(8) bis 238,34(8) pm) zeigen gute Übereinstimmung

mit den entsprechenden Bindungslängen in **1** und in den anderen Kristallstrukturen dieses Kapitels (vgl. Kap. 2.4.1. / 2.4.6.).

Die in die Struktur von **3** eingebauten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle bilden den Inhalt von Kanälen parallel zur a-Achse (Abb. 2.11.).

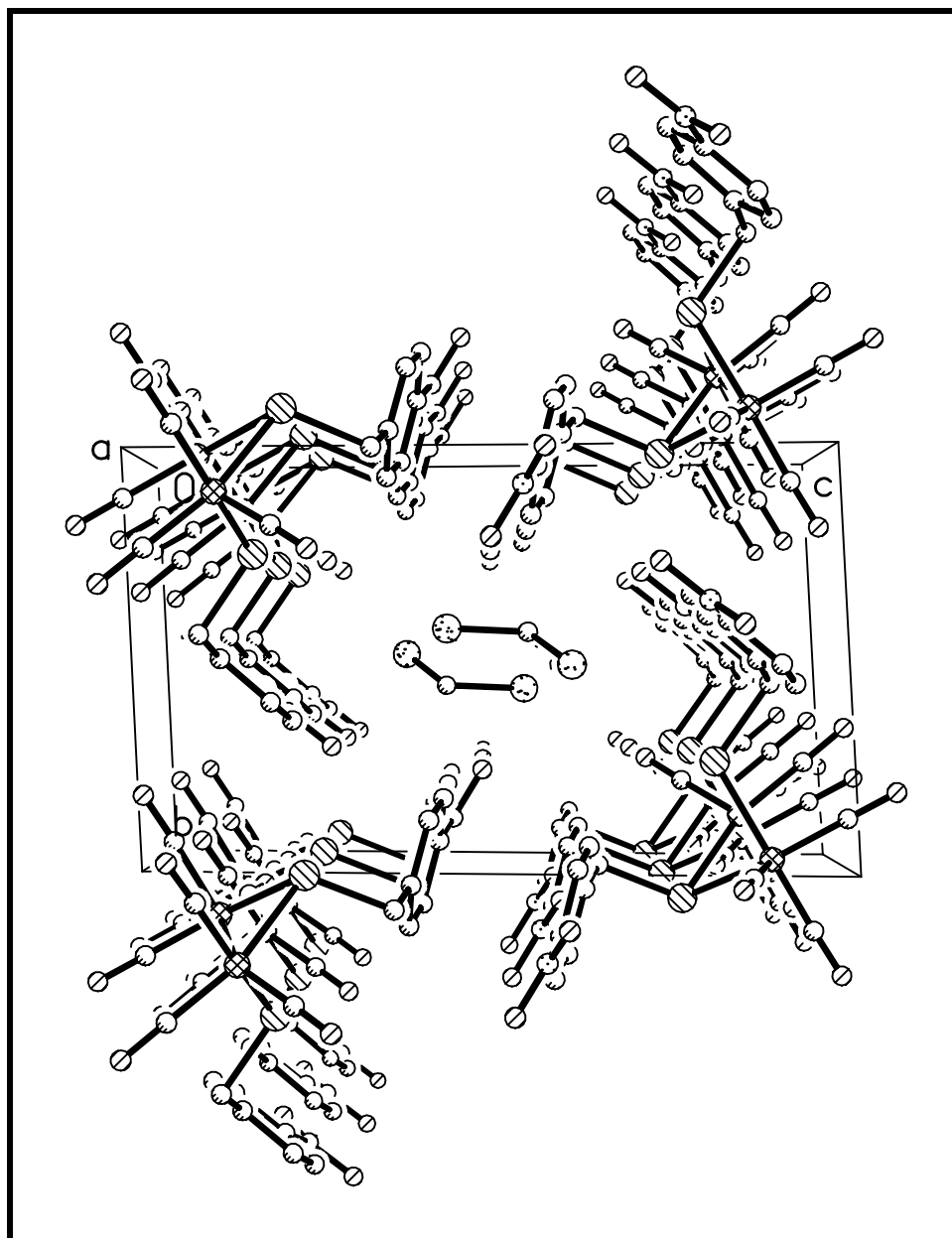


Abb. 2.11.: Packungsbild von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-}p\text{-}\text{SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Fe}\text{-}\text{Fe})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**), willkürliche Atomradien, ohne Wasserstoffatome; zur besseren Übersicht sind nur die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle eines Kanals parallel zur a-Achse dargestellt.



**Tabelle 2.4.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 3.**

Fe(1)–C(2)	177.5(4)	N(1)–O(8)	122.6(5)
Fe(1)–C(3)	178.5(4)	Fe(2)–C(6)	178.3(4)
Fe(1)–C(1)	181.2(4)	Fe(2)–C(5)	179.1(4)
Fe(1)–Se(2)	236.64(8)	Fe(2)–C(4)	180.6(4)
Fe(1)–Se(1)	238.34(8)	Fe(2)–Se(2)	235.84(8)
Fe(1)–Fe(2)	255.84(9)	C(4)–O(4)	113.1(5)
C(1)–O(1)	113.6(5)	C(5)–O(5)	113.9(4)
C(2)–O(2)	114.6(4)	C(6)–O(6)	114.7(4)
C(3)–O(3)	114.5(4)	Se(2)–C(14)	199.0(4)
Se(1)–C(7)	200.0(3)	C(14)–C(15)	148.9(5)
Se(1)–Fe(2)	237.60(9)	C(15)–C(20)	138.5(5)
C(7)–C(8)	148.4(5)	C(15)–C(16)	139.5(5)
C(8)–C(9)	138.6(5)	C(16)–C(17)	138.2(5)
C(8)–C(13)	139.3(5)	C(17)–C(18)	137.9(5)
C(9)–C(10)	139.1(5)	C(18)–C(19)	138.3(5)
C(10)–C(11)	137.8(5)	C(18)–N(2)	146.8(5)
C(11)–C(12)	138.4(5)	C(19)–C(20)	138.3(5)
C(11)–N(1)	146.9(5)	N(2)–O(10)	122.1(4)
C(12)–C(13)	138.1(5)	N(2)–O(9)	122.2(5)
N(1)–O(7)	122.0(5)		

**Tabelle 2.5.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 3.**

C(2)–Fe(1)–C(3)	90.6(2)	C(6)–Fe(2)–C(5)	92.1(2)
C(2)–Fe(1)–C(1)	99.0(2)	C(6)–Fe(2)–C(4)	99.3(2)
C(3)–Fe(1)–C(1)	100.6(2)	C(5)–Fe(2)–C(4)	100.9(2)
C(2)–Fe(1)–Se(2)	92.48(11)	C(6)–Fe(2)–Se(2)	91.16(12)
C(3)–Fe(1)–Se(2)	157.90(12)	C(5)–Fe(2)–Se(2)	158.61(12)
C(1)–Fe(1)–Se(2)	100.48(12)	C(4)–Fe(2)–Se(2)	99.40(13)
C(2)–Fe(1)–Se(1)	156.18(12)	C(6)–Fe(2)–Se(1)	157.68(12)
C(3)–Fe(1)–Se(1)	87.11(12)	C(5)–Fe(2)–Se(1)	87.48(12)
C(1)–Fe(1)–Se(1)	104.69(13)	C(4)–Fe(2)–Se(1)	102.66(12)
Se(2)–Fe(1)–Se(1)	81.27(3)	Se(2)–Fe(2)–Se(1)	81.59(3)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	100.01(12)	C(6)–Fe(2)–Fe(1)	100.75(12)
C(3)–Fe(1)–Fe(2)	100.86(12)	C(5)–Fe(2)–Fe(1)	101.27(12)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	150.98(12)	C(4)–Fe(2)–Fe(1)	149.32(13)
Se(2)–Fe(1)–Fe(2)	57.06(2)	Se(2)–Fe(2)–Fe(1)	57.37(2)
Se(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.34(2)	Se(1)–Fe(2)–Fe(1)	57.62(2)
O(1)–C(1)–Fe(1)	177.4(4)	O(4)–C(4)–Fe(2)	177.8(4)
O(2)–C(2)–Fe(1)	179.7(4)	O(5)–C(5)–Fe(2)	178.4(3)
O(3)–C(3)–Fe(1)	178.1(3)	O(6)–C(6)–Fe(2)	179.4(3)
C(7)–Se(1)–Fe(2)	109.53(11)	C(14)–Se(2)–Fe(2)	112.86(11)
C(7)–Se(1)–Fe(1)	111.97(11)	C(14)–Se(2)–Fe(1)	113.11(11)
Fe(2)–Se(1)–Fe(1)	65.03(3)	Fe(2)–Se(2)–Fe(1)	65.57(3)
C(8)–C(7)–Se(1)	110.5(2)	C(15)–C(14)–Se(2)	106.7(2)
C(9)–C(8)–C(13)	118.9(3)	C(20)–C(15)–C(16)	119.1(3)
C(9)–C(8)–C(7)	120.6(3)	C(20)–C(15)–C(14)	120.4(3)
C(13)–C(8)–C(7)	120.4(3)	C(16)–C(15)–C(14)	120.5(3)
C(8)–C(9)–C(10)	121.3(4)	C(17)–C(16)–C(15)	120.8(3)
C(11)–C(10)–C(9)	117.8(3)	C(18)–C(17)–C(16)	118.6(3)
C(10)–C(11)–C(12)	122.8(4)	C(17)–C(18)–C(19)	122.0(3)
C(10)–C(11)–N(1)	118.7(3)	C(17)–C(18)–N(2)	119.2(3)
C(12)–C(11)–N(1)	118.5(3)	C(19)–C(18)–N(2)	118.7(3)
C(13)–C(12)–C(11)	118.1(3)	C(18)–C(19)–C(20)	118.5(3)
C(12)–C(13)–C(8)	121.1(3)	C(19)–C(20)–C(15)	120.9(4)
O(7)–N(1)–O(8)	124.0(4)	O(10)–N(2)–O(9)	123.7(4)
O(7)–N(1)–C(11)	117.8(4)	O(10)–N(2)–C(18)	118.3(4)
O(8)–N(1)–C(11)	118.2(4)	O(9)–N(2)–C(18)	118.0(3)

### 2.4.3. Kristallstruktur von

$[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se, Se}'\text{-o-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})](\text{Fe-Fe})$  (**4**)

Einkristalle von **4** entstanden durch Abkühlen einer gesättigten Petrolether (30–70°C)–Lösung auf –60°C in Form roter Plättchen. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P–1.

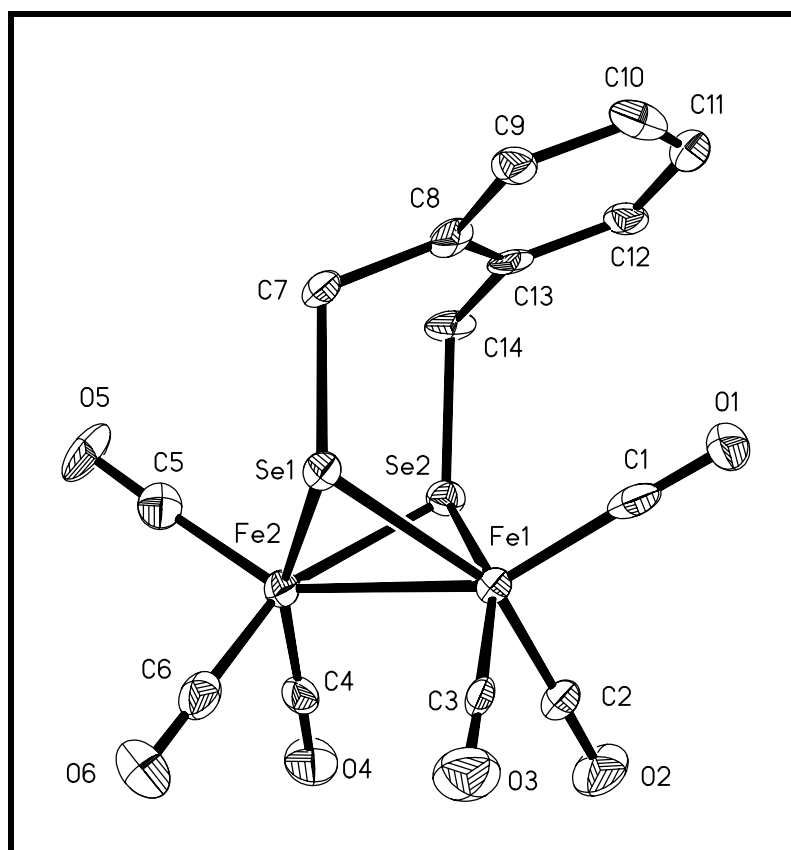


Abb. 2.12.: Kristallstruktur von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu, \eta^2\text{-Se, Se}'\text{-o-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})](\text{Fe-Fe})$  (**4**), ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

In der Struktur von **4** muß durch den überbrückenden Xylyl–Rest das Isomer *a,a* vorliegen (vgl. Abb. 2.8.). Der *Butterfly*–Winkel ( $111,83(5)^\circ$ ) und mit ihm natürlich der  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Abstand ( $332,6(1)$  pm) und die  $\text{Se-Fe-Se}$ –Winkel ( $88,61(4)$  und  $88,89(5)^\circ$ ) werden von der Geometrie des überbrückenden Xylyl–Restes bestimmt und sind signifikant größer als in den Strukturen von **1** und **3**. Die Bindungslängen im *Butterfly*–Gerüst ( $\text{Fe-Fe} = 254,77(15)$  pm,  $\text{Fe-Se} = 237,13(13)$  bis  $239,11(14)$  pm) stimmen dagegen gut mit den entsprechenden Bindungslängen in den anderen Strukturen dieses Kapitels überein. (vgl. Kap. 2.4.1. / 2.4.6.).

**Tabelle 2.6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in 4.**

Fe(1)–C(2)	178.3(7)	Fe(2)–Se(2)	239.11(14)
Fe(1)–C(1)	179.9(8)	C(4)–O(4)	113.7(8)
Fe(1)–C(3)	180.1(9)	C(5)–O(5)	113.7(8)
Fe(1)–Se(2)	237.34(14)	C(6)–O(6)	115.1(9)
Fe(1)–Se(1)	237.69(13)	Se(2)–C(14)	200.9(6)
Fe(1)–Fe(2)	254.77(15)	C(7)–C(8)	149.2(9)
C(1)–O(1)	114.9(8)	C(8)–C(9)	138.5(9)
C(2)–O(2)	114.1(8)	C(8)–C(13)	140.1(10)
C(3)–O(3)	113.9(9)	C(9)–C(10)	137.6(9)
Se(1)–C(7)	199.1(7)	C(10)–C(11)	134.8(10)
Se(1)–Fe(2)	237.13(13)	C(11)–C(12)	137.3(9)
Fe(2)–C(6)	178.3(9)	C(12)–C(13)	139.6(9)
Fe(2)–C(4)	179.0(8)	C(13)–C(14)	150.1(9)
Fe(2)–C(5)	180.9(8)		
C(2)–Fe(1)–C(1)	99.6(3)	C(6)–Fe(2)–C(5)	99.7(3)
C(2)–Fe(1)–C(3)	91.6(3)	C(4)–Fe(2)–C(5)	101.8(3)
C(1)–Fe(1)–C(3)	99.4(3)	C(6)–Fe(2)–Se(1)	85.5(2)
C(2)–Fe(1)–Se(2)	84.9(2)	C(4)–Fe(2)–Se(1)	158.5(2)
C(1)–Fe(1)–Se(2)	102.6(2)	C(5)–Fe(2)–Se(1)	99.7(2)
C(3)–Fe(1)–Se(2)	157.9(2)	C(6)–Fe(2)–Se(2)	156.4(2)
C(2)–Fe(1)–Se(1)	155.8(2)	C(4)–Fe(2)–Se(2)	85.3(2)
C(1)–Fe(1)–Se(1)	104.6(2)	C(5)–Fe(2)–Se(2)	103.8(2)
C(3)–Fe(1)–Se(1)	85.4(2)	Se(1)–Fe(2)–Se(2)	88.61(4)
Se(2)–Fe(1)–Se(1)	88.89(5)	C(6)–Fe(2)–Fe(1)	100.7(2)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	100.0(2)	C(4)–Fe(2)–Fe(1)	102.2(2)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	150.8(2)	C(5)–Fe(2)–Fe(1)	147.8(2)
C(3)–Fe(1)–Fe(2)	101.4(2)	Se(1)–Fe(2)–Fe(1)	57.66(4)
Se(2)–Fe(1)–Fe(2)	58.01(4)	Se(2)–Fe(2)–Fe(1)	57.34(4)
Se(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.44(4)	O(4)–C(4)–Fe(2)	177.7(7)
O(1)–C(1)–Fe(1)	178.7(6)	O(5)–C(5)–Fe(2)	176.7(6)
O(2)–C(2)–Fe(1)	179.2(7)	O(6)–C(6)–Fe(2)	179.5(7)
O(3)–C(3)–Fe(1)	178.1(6)	C(14)–Se(2)–Fe(1)	113.4(2)
C(7)–Se(1)–Fe(2)	109.7(2)	C(14)–Se(2)–Fe(2)	116.6(2)
C(7)–Se(1)–Fe(1)	114.7(2)	Fe(1)–Se(2)–Fe(2)	64.65(4)
Fe(2)–Se(1)–Fe(1)	64.90(4)	C(8)–C(7)–Se(1)	112.4(4)
C(6)–Fe(2)–C(4)	91.8(3)	C(9)–C(8)–C(13)	118.9(6)

C(9)–C(8)–C(7)	120.3(7)	C(11)–C(12)–C(13)	120.2(7)
C(13)–C(8)–C(7)	120.7(6)	C(12)–C(13)–C(8)	118.9(6)
C(10)–C(9)–C(8)	121.0(7)	C(12)–C(13)–C(14)	120.0(7)
C(11)–C(10)–C(9)	120.0(7)	C(8)–C(13)–C(14)	121.1(6)
C(10)–C(11)–C(12)	121.1(7)	C(13)–C(14)–Se(2)	115.2(4)

#### 2.4.4. Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu, \eta^2\text{-Se, Se}'\text{-2,3-}\text{SeCH}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Se}\}](\text{Fe}-\text{Fe}) \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**5**)

Einkristalle von **5** entstanden durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lösung bei –60°C in Form roter Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P–1. In der Struktur von **5** ist pro Formeleinheit ein halbes Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthalten.

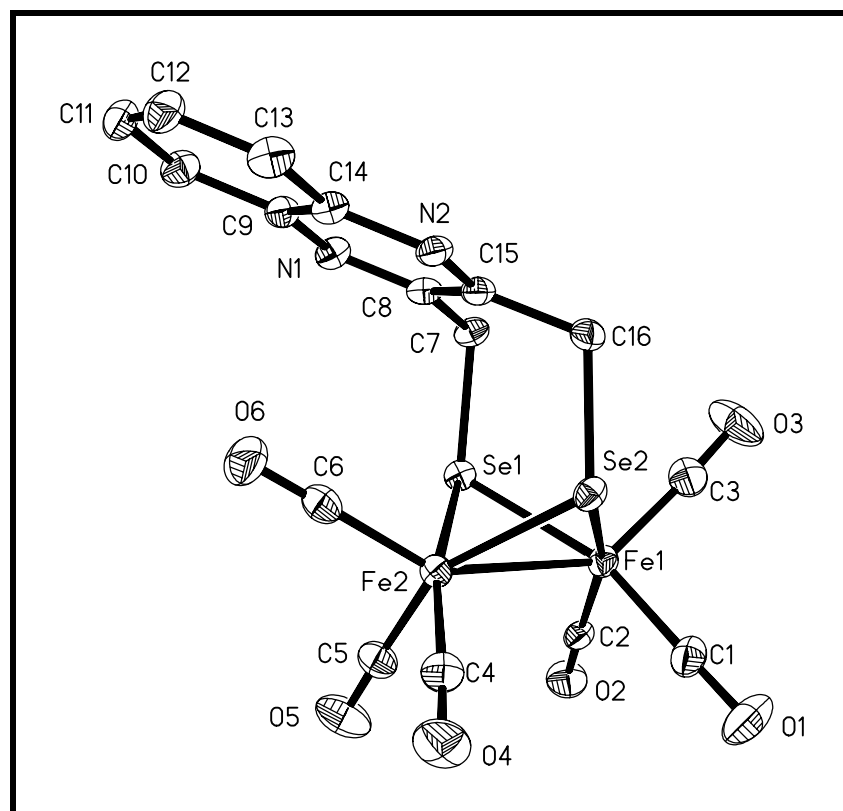


Abb. 2.13.: Kristallstruktur von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu, \eta^2\text{-Se, Se}'\text{-2,3-}\text{SeCH}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Se}\}](\text{Fe}-\text{Fe}) \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**5**), ohne Wasserstoffatome und ohne  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Wie in der Struktur von **4** werden auch in **5** der *Butterfly*–Winkel ( $114,24(2)^\circ$  / **4**:  $111,83(5)^\circ$ ) und mit ihm natürlich auch der Se···Se–Abstand ( $335,56(5)$  pm / **4**:  $332,6(1)$  pm) und die endozyklischen Se–Fe–Se–Winkel ( $89,78(2)$  und  $89,93(2)^\circ$  / **4**:  $88,61(4)$  und  $88,89(5)^\circ$ ) entscheidend von der Geometrie des überbrückenden organischen Restes bestimmt. Da der 2,3–Chinoxalinylen–Rest in **5** und der *o*–Xylyl–Rest in **4** aufgrund der ähnlich starren Geometrien praktisch die gleiche Klammerwirkung auf die Se–Atome im *Butterfly* bewirken, unterscheiden sich ihre Strukturparameter in den Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>–Gerüsten wenig voneinander. Die Bindungslängen im *Butterfly*–Gerüst von **5** (Fe–Fe =  $257,16(7)$  pm, Fe–Se =  $237,03(6)$  bis  $238,03(6)$  pm) stimmen gut mit den entsprechenden Bindungslängen in den anderen Strukturen dieses Kapitels überein. (vgl. Kap. 2.4.1. / 2.4.6.).

**Tabelle 2.7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 5.**

Fe(1)–C(1)	179.6(4)	C(5)–O(5)	114.5(4)
Fe(1)–C(3)	180.0(4)	C(6)–O(6)	114.3(4)
Fe(1)–C(2)	180.1(3)	Se(2)–C(16)	200.0(3)
Fe(1)–Se(2)	237.45(6)	C(7)–C(8)	149.0(4)
Fe(1)–Se(1)	238.03(6)	C(8)–N(1)	131.7(4)
Fe(1)–Fe(2)	257.16(7)	C(8)–C(15)	143.9(4)
C(1)–O(1)	114.0(4)	N(1)–C(9)	136.6(4)
C(2)–O(2)	114.0(4)	C(9)–C(14)	141.2(4)
C(3)–O(3)	113.4(4)	C(9)–C(10)	141.5(4)
Se(1)–C(7)	199.3(3)	C(10)–C(11)	137.0(4)
Se(1)–Fe(2)	237.83(6)	C(11)–C(12)	141.6(5)
Fe(2)–C(5)	178.7(3)	C(12)–C(13)	136.8(4)
Fe(2)–C(4)	179.0(3)	C(13)–C(14)	140.6(4)
Fe(2)–C(6)	180.1(4)	C(14)–N(2)	137.8(4)
Fe(2)–Se(2)	237.03(6)	N(2)–C(15)	131.3(4)
C(4)–O(4)	114.1(4)	C(15)–C(16)	148.8(4)

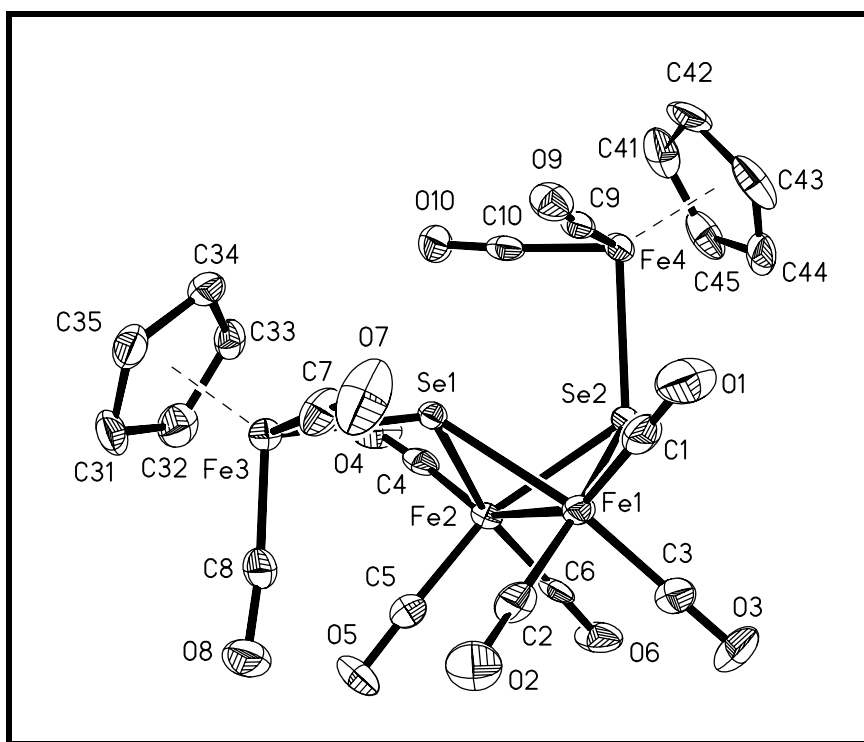
**Tabelle 2.8. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 5.**

C(1)–Fe(1)–C(3)	100.6(2)	C(5)–Fe(2)–Fe(1)	97.56(11)
C(1)–Fe(1)–C(2)	89.91(14)	C(4)–Fe(2)–Fe(1)	109.76(11)
C(3)–Fe(1)–C(2)	100.41(15)	C(6)–Fe(2)–Fe(1)	148.80(10)
C(1)–Fe(1)–Se(2)	87.57(11)	Se(2)–Fe(2)–Fe(1)	57.26(2)
C(3)–Fe(1)–Se(2)	100.79(11)	Se(1)–Fe(2)–Fe(1)	57.32(2)
C(2)–Fe(1)–Se(2)	158.76(10)	O(4)–C(4)–Fe(2)	176.8(3)
C(1)–Fe(1)–Se(1)	162.35(11)	O(5)–C(5)–Fe(2)	177.7(3)
C(3)–Fe(1)–Se(1)	97.05(12)	O(6)–C(6)–Fe(2)	178.6(3)
C(2)–Fe(1)–Se(1)	86.26(10)	C(16)–Se(2)–Fe(2)	113.72(9)
Se(2)–Fe(1)–Se(1)	89.78(2)	C(16)–Se(2)–Fe(1)	111.59(9)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	107.31(11)	Fe(2)–Se(2)–Fe(1)	65.64(2)
C(3)–Fe(1)–Fe(2)	142.66(11)	C(8)–C(7)–Se(1)	113.1(2)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	103.90(10)	N(1)–C(8)–C(15)	121.8(3)
Se(2)–Fe(1)–Fe(2)	57.10(2)	N(1)–C(8)–C(7)	117.3(3)
Se(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.25(2)	C(15)–C(8)–C(7)	121.0(3)
O(1)–C(1)–Fe(1)	177.0(3)	C(8)–N(1)–C(9)	117.0(3)
O(2)–C(2)–Fe(1)	178.6(3)	N(1)–C(9)–C(14)	121.5(3)
O(3)–C(3)–Fe(1)	176.9(3)	N(1)–C(9)–C(10)	119.2(3)
C(7)–Se(1)–Fe(2)	113.77(9)	C(14)–C(9)–C(10)	119.2(3)
C(7)–Se(1)–Fe(1)	111.67(9)	C(11)–C(10)–C(9)	119.9(3)
Fe(2)–Se(1)–Fe(1)	65.42(2)	C(10)–C(11)–C(12)	120.4(3)
C(5)–Fe(2)–C(4)	89.45(15)	C(13)–C(12)–C(11)	120.7(3)
C(5)–Fe(2)–C(6)	100.26(15)	C(12)–C(13)–C(14)	119.7(3)
C(4)–Fe(2)–C(6)	95.85(15)	N(2)–C(14)–C(13)	119.4(3)
C(5)–Fe(2)–Se(2)	151.33(11)	N(2)–C(14)–C(9)	120.5(3)
C(4)–Fe(2)–Se(2)	87.27(11)	C(13)–C(14)–C(9)	120.1(3)
C(6)–Fe(2)–Se(2)	108.41(11)	C(15)–N(2)–C(14)	117.2(3)
C(5)–Fe(2)–Se(1)	86.22(11)	N(2)–C(15)–C(8)	121.9(3)
C(4)–Fe(2)–Se(1)	165.53(11)	N(2)–C(15)–C(16)	117.2(3)
C(6)–Fe(2)–Se(1)	98.50(11)	C(8)–C(15)–C(16)	120.9(3)
Se(2)–Fe(2)–Se(1)	89.93(2)	C(15)–C(16)–Se(2)	112.8(2)

### 2.4.5. Kristallstruktur von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{-SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2](\text{Fe}^I\text{-Fe}^I)$ (**6**)

Einkristalle von **6** entstanden durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lösung bei –60°C in Form dunkelbrauner Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 8 Molekülen pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ .

Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für die Atome der endständigen CO–Gruppen sind ca. doppelt so groß wie in den anderen Strukturen dieses Kapitels. Zur besseren Übersicht werden daher im Strukturbild von **6** (Abb. 2.14.) die Thermalellipsoide mit 20% statt mit den üblichen 50% Wahrscheinlichkeit angegeben.





(101,56(3)°), in der ebenfalls das *a,e*-Isomer vorliegt. Dementsprechend müssen natürlich auch die Werte für den Se⋯Se-Abstand (305,99(7) pm / in **3**: 309,3(1) pm) und für die Se–Fe–Se-Winkel (79,77(3) und 79,81(3)° / in **3**: 81,27(3) und 81,59(3)°) kleiner sein. Die anderen Strukturparameter im Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Gerüst (Fe–Fe = 256.26(10) pm, Fe–Se = 236.42(8) bis 240,74(9) pm) zeigen im Vergleich mit den anderen Strukturen dieses Kapitels keine Auffälligkeiten (vgl. Kap. 2.4.1. / 2.4.6.).

Die beiden Fe–Se-Bindungen in den cpFe(CO)<sub>2</sub>-Einheiten (Fe(3)–Se(1) = 240,56(9) pm / Fe(4)–Se(2) = 244,01(8) pm) sind etwas länger als die mittlere Fe–Se-Bindungslänge im Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-*Butterfly*-Gerüst (238,49 pm), was auf die verschiedenen Oxidationsstufen und die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Fe-Atome zurückzuführen ist. Der leichte Unterschied der Fe–Se-Bindungslängen in den beiden cpFe(CO)<sub>2</sub>Se-Liganden sollte, da der eine Ligand, bezogen auf den Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-*Butterfly*, äquatorial und der andere axial angeordnet ist, auf sterische Gründe zurückzuführen sein. Die Fe–Se-Bindungslängen in anderen Strukturen mit cpFe(CO)<sub>2</sub>Se-Fragment betragen z.B. 240,77(15) pm in [cpFe(CO)<sub>2</sub>SeCN] (**27**), 244,3(1) / 244,5(1) pm in [{cp(CO)<sub>2</sub>Fe}<sub>2</sub>-μ-SeMn(CO)<sub>2</sub>cp]<sup>[36]</sup>, 244,9(1) pm in [{cp(CO)<sub>2</sub>Fe}<sub>2</sub>Se]<sup>[37]</sup> und 242,7(1) / 243,3(1) / 244,8(1) pm in [{cp(CO)<sub>2</sub>Fe}<sub>3</sub>Se]BF<sub>4</sub><sup>[37]</sup>.

**Tabelle 2.9.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 6.**

Fe(1)–C(2)	176.9(5)	C(8)–O(8)	116.5(5)
Fe(1)–C(3)	178.0(6)	Fe(2)–C(5)	177.3(5)
Fe(1)–C(1)	178.8(6)	Fe(2)–C(4)	177.7(6)
Fe(1)–Se(1)	237.09(9)	Fe(2)–C(6)	178.9(5)
Fe(1)–Se(2)	239.89(9)	Fe(2)–Se(2)	240.74(9)
Fe(1)–Fe(2)	256.26(10)	C(4)–O(4)	115.6(5)
C(1)–O(1)	114.1(5)	C(5)–O(5)	114.1(5)
C(2)–O(2)	115.1(5)	C(6)–O(6)	114.4(5)
C(3)–O(3)	114.2(5)	Se(2)–Fe(4)	244.01(8)
Se(1)–Fe(2)	236.42(8)	Fe(4)–C(9)	177.0(5)
Se(1)–Fe(3)	240.56(9)	Fe(4)–C(10)	177.4(6)
Fe(3)–C(8)	174.4(5)	C(9)–O(9)	115.6(5)
Fe(3)–C(7)	175.6(6)	C(10)–O(10)	114.5(5)
C(7)–O(7)	114.8(6)		

**Tabelle 2.10.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 6.**

C(2)–Fe(1)–C(3)	92.6(2)	C(5)–Fe(2)–C(4)	97.8(2)
C(2)–Fe(1)–C(1)	98.1(2)	C(5)–Fe(2)–C(6)	90.2(2)
C(3)–Fe(1)–C(1)	100.9(2)	C(4)–Fe(2)–C(6)	101.7(2)
C(2)–Fe(1)–Se(1)	94.2(2)	C(5)–Fe(2)–Se(1)	95.12(14)
C(3)–Fe(1)–Se(1)	155.2(2)	C(4)–Fe(2)–Se(1)	96.35(15)
C(1)–Fe(1)–Se(1)	101.6(2)	C(6)–Fe(2)–Se(1)	160.3(2)
C(2)–Fe(1)–Se(2)	162.0(2)	C(5)–Fe(2)–Se(2)	154.4(2)
C(3)–Fe(1)–Se(2)	86.5(2)	C(4)–Fe(2)–Se(2)	107.63(15)
C(1)–Fe(1)–Se(2)	99.7(2)	C(6)–Fe(2)–Se(2)	87.25(15)
Se(1)–Fe(1)–Se(2)	79.81(3)	Se(1)–Fe(2)–Se(2)	79.77(3)
C(2)–Fe(1)–Fe(2)	104.6(2)	C(5)–Fe(2)–Fe(1)	98.44(15)
C(3)–Fe(1)–Fe(2)	98.1(2)	C(4)–Fe(2)–Fe(1)	150.15(15)
C(1)–Fe(1)–Fe(2)	149.5(2)	C(6)–Fe(2)–Fe(1)	103.1(2)
Se(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.11(2)	Se(1)–Fe(2)–Fe(1)	57.36(2)
Se(2)–Fe(1)–Fe(2)	57.94(3)	Se(2)–Fe(2)–Fe(1)	57.62(3)
O(1)–C(1)–Fe(1)	178.8(6)	O(4)–C(4)–Fe(2)	175.8(5)
O(2)–C(2)–Fe(1)	178.2(5)	O(5)–C(5)–Fe(2)	177.3(4)
O(3)–C(3)–Fe(1)	178.6(5)	O(6)–C(6)–Fe(2)	178.9(5)
Fe(2)–Se(1)–Fe(1)	65.53(3)	Fe(1)–Se(2)–Fe(2)	64.44(3)
Fe(2)–Se(1)–Fe(3)	122.10(3)	Fe(1)–Se(2)–Fe(4)	117.18(3)
Fe(1)–Se(1)–Fe(3)	126.05(3)	Fe(2)–Se(2)–Fe(4)	122.15(3)
C(8)–Fe(3)–C(7)	92.6(2)	C(9)–Fe(4)–C(10)	94.1(2)
C(8)–Fe(3)–Se(1)	100.99(15)	C(9)–Fe(4)–Se(2)	97.97(15)
C(7)–Fe(3)–Se(1)	85.8(2)	C(10)–Fe(4)–Se(2)	92.97(14)
O(7)–C(7)–Fe(3)	177.8(5)	O(9)–C(9)–Fe(4)	175.1(4)
O(8)–C(8)–Fe(3)	173.6(5)	O(10)–C(10)–Fe(4)	176.3(4)

### 2.4.6. Zusammenfassung einiger Strukturmerkmale

In Tabelle 2.11. sind noch einmal die wichtigsten Strukturmerkmale der Komplexe **1**, **3**, **4**, **5** und **6** zusammengefaßt.

Tab. 2.11.: Ausgewählte Strukturparameter in den Komplexen **1**, **3**, **4**, **5** und **6**.

Komplex	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<i>Butterfly</i> –Winkel [°]	95,19(3)	101,56(3)	111,83(5)	114,24(2)	99,00(3)
Fe–Fe [pm]	255,56(9)	255,84(9)	254,8(2)	257,16(7)	256,26(10)
Fe–Se [pm] (gemittelt)	238,52	237,10	237,82	237,58	238,54 <sup>a)</sup> 242,28 <sup>b)</sup>
Se···Se [pm]	297,4(1)	309,3(1)	332,6(1)	335,56(5)	305,99(7)
SeFeSe [°]	77,11(3) 77,18(3)	81,27(3) 81,59(3)	88,61(4) 88,89(5)	89,78(2) 89,93(2)	79,77(3) 79,81(3)
FeSeFe [°]	64,78(2) 64,79(3)	65,03(3) 65,57(3)	64,65(4) 64,90(4)	65,42(2) 65,64(2)	64,44(3) <sup>a)</sup> 65,53(3) <sup>a)</sup>
Se–C [pm]	196,8(4) 197,0(4)	199,0(4) 200,0(3)	199,1(7) 200,9(6)	199,3(3) 200,0(3)	

a) Bindungslängen und –winkel im Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>–*Butterfly*–Gerüst / b) Bindungslängen in den cpFe(CO)<sub>2</sub>Se–Liganden

Man erkennt die Abhängigkeit der Geometrie des Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>–*Butterfly*–Gerüsts von der Art und der Anordnung der Liganden. In der Struktur von **1** liegt das *e,e*–Isomer vor. Der *Butterfly*–Winkel ist dabei signifikant kleiner als die *Butterfly*–Winkel in den Strukturen von **3** und **6**, in denen das *a,e*–Isomer vorliegt. Noch wesentlich größer als in **3** und **6** sind dagegen die entsprechenden Winkel in den Strukturen von **4** und **5**, in denen der Wert für den *Butterfly*–Winkel durch die Klammerwirkung des jeweiligen überbrückenden Liganden bestimmt wird.

Die Fe–Fe– und Fe–Se–Bindungslängen aller Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>–Gerüste unterscheiden sich kaum voneinander. Somit sind auch die FeSeFe–Bindungswinkel in den FeSeFe–Dreiecksflächen innerhalb eines sehr kleinen Toleranzbereiches praktisch vorgegeben. Anders sieht es mit den SeFeSe–Bindungswinkeln aus. Diese sind, da die Se–Atome nicht durch eine Bindung miteinander verbunden sind, flexibel. Die Werte für den *Butterfly*–Winkel, die SeFeSe–Bindungswinkel und den Se...Se–Abstand sind voneinander abhängig.

Die Se–C–Bindungslängen in den Strukturen unterscheiden sich kaum voneinander und liegen im Bereich von typischen Se–C(sp<sup>3</sup>)–Einfachbindungen ( $197,0 \pm 3,2$  pm)<sup>[38]</sup>.

## 2.5. Versuch der Darstellung von Selenolato–Komplexen anderer Übergangsmetalle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, den in unserem Arbeitskreis gefundenen Syntheseweg zur Darstellung von Selenolato–Komplexen aus Carbonylmetallaten nicht nur auf das Anion Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2–</sup>, sondern auch auf weitere Carbonyl–Metallate auszudehnen. Allerdings blieben alle folgenden Versuche aus verschiedenen Gründen erfolglos bzw. führten zu anderen Reaktionsverläufen.

### 2.5.1. Reaktion des Systems K<sub>2</sub>[Ru(CO)<sub>4</sub>] / 2 Se / *p*–O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br

Werden zu einer Suspension von K<sub>2</sub>[Ru(CO)<sub>4</sub>], dargestellt nach der Methode von Gladysz<sup>[26]</sup>, zwei Äquivalente graues Selen gegeben, lösen sich wie bei den entsprechenden Umsetzungen von M<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>] die Feststoffe innerhalb von 15 min auf, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Allerdings wird im Gegensatz zu den Reaktionen mit den Carbonylferraten, bei denen es innerhalb von ca. 15 s nach Selen–Zugabe zu einer heftigen CO–Abspaltung kommt, keine Gasentwicklung beobachtet. Nach Reaktion mit dem Elektrophil *p*–O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br und anschließender säulenchromatographischer Trennung des Produktgemisches wurden als

Hauptfraktionen das organische Diselenid  $[p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se}]_2^{[39]}$  (**7**) und das Edukt  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  isoliert.

Aufgrund der Beobachtungen und der nachgewiesenen Reaktionsprodukte werden für die Umsetzung des Systems  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4] / 2 \text{ Se} / p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  zwei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen (Abb. 2.15.).

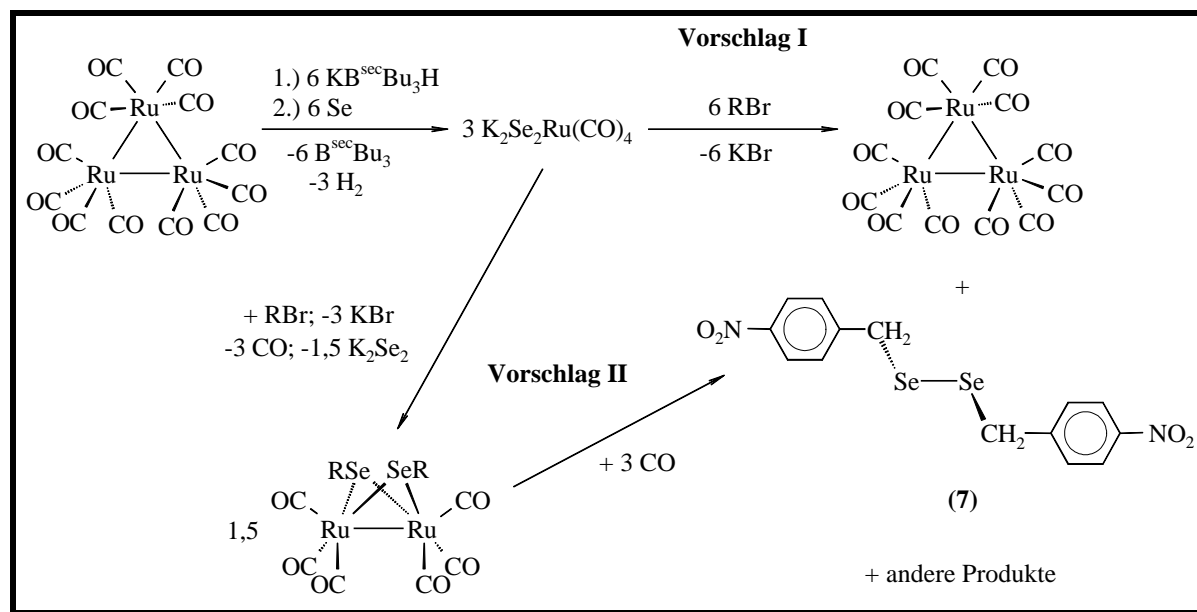


Abb. 2.15.: Vorschläge für Reaktionsmechanismen des Systems  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4] / 2 \text{ Se} / p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  ( $\text{RBr}$ ).

#### Vorschlag I:

Da sich das zugegebene Selen ohne Gasentwicklung auflöst, ist im Gegensatz zur Darstellung der Eisen(I)–selenolato–Komplexe (vgl. Abb. 2.7. / Tab. 2.1.) das postulierte Zwischenprodukt  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  in Lösung stabil. Bei Zugabe des Elektrophils spaltet sich sofort das organische Diselenid ab, wobei die koordinativ ungesättigten „ $\text{Ru}(\text{CO})_4$ “-Einheiten das Edukt  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  bilden.

#### Vorschlag II:

Bei Zugabe des Elektrophils zur Lösung des Zwischenproduktes  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  bildet sich unter  $\text{CO}$ -Abspaltung der instabile Komplex  $[(\text{CO})_6\text{Ru}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Ru-Ru})$ , aus dem sofort das organische Diselenid reaktiv eliminiert wird. Die koordinativ ungesättigten „ $\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ “- bzw. „ $\text{Ru}(\text{CO})_3$ “-Fragmente fangen dann das zuvor abgespaltene  $\text{CO}$  unter Bildung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ab.

### 2.5.2. Versuch der Umsetzung von $\text{MCo(CO)}_4$ ( $\text{M} = \text{Li, K}$ ) mit Selen

Auch nach mehrstündigem Refluxieren einer Suspension von  $\text{MCo(CO)}_4$  ( $\text{M} = \text{Li, K}$ ), in THF, dargestellt durch Spaltung der Co–Co–Bindung in  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  bzw.  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ , löst sich das äquimolar zugegebene graue Selen nicht auf.

Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Basizität bzw. Nucleophilie des Anions  $[\text{Co(CO)}_4]^-$  im Vergleich zu den Basizitäten von  $[\text{Fe(CO)}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ru(CO)}_4]^{2-}$  und  $[\text{Mn(CO)}_5]^-$  zurückzuführen.

### 2.5.3. Umsetzung des Systems $\text{M[Fe(CO)}_2\text{cp}]$ ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ ) / Se / $\text{PhCH}_2\text{Cl}$

Bei äquimolarer Zugabe von grauem Selen zu einer Lösung von  $\text{M[Fe(CO)}_2\text{cp}]$  ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ ), dargestellt durch Umsetzung von  $[\text{cpFe(CO)}_2\text{Br}]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{MBEt}_3\text{H}$  in THF, löst sich das Se innerhalb weniger Minuten vollständig auf, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Nach der Umsetzung mit dem Elektrophil  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$  und anschließender säulenchromatographischer Trennung des Produktgemisches werden nur Spuren von Fraktionen ohne Benzylgruppen erhalten. Die isolierten Fraktionen fallen als gelb/braune Öle an, die sich nicht kristallisieren lassen. In Massenspektren der öligen Substanzen ist aufgrund des Isotopenmusters das Selen nachweisbar. Zu vermuten ist, daß sich die Selenide  $\text{MSeFe(CO)}_2\text{cp}$  bilden, diese aber nach Zugabe des Elektrophils zu Selenido–Komplexen der Form  $[\{\text{cp(CO)}_2\text{Fe}\}-\mu, \eta^I-\text{Se}_x]$  ( $x = 1, 2$ ) oxidiert werden<sup>[37]</sup>.

### 2.5.4. Umsetzung des Systems $M_2M'(CO)_5$

**(M = Na, K; M' = Cr, W) / Se / Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl**

Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Selen zu Suspensionen von  $M_2M'(CO)_5$ , dargestellt nach der leicht modifizierten Methode von *Maher*<sup>[40]</sup>, löst sich das Selen unter Bildung einer rotbraunen Suspension (M' = Cr) bzw. einer dunkelroten Lösung (M' = W) innerhalb weniger Sekunden vollständig auf. Nach Zugabe des Elektrophils PhCH<sub>2</sub>Cl entstehen Produktgemische unbekannter Zusammensetzung, aus denen weder durch Säulenchromatographie noch durch Kristallisation einzelne Substanzen isoliert und analysiert werden konnten.

Offenbar sind die Grenzen der neuen, aus unserem Labor stammenden Methode zur Darstellung von Selenolato–Komplexen erreicht. Es gelang in dieser und in parallel durchgeführten Arbeiten unserer Gruppe nicht, den neuen Syntheseweg auf andere als die Fe–Komplexe und die früher synthetisierten Mn–, Mo– und W–Komplexe (vgl. Kap. 2.1.) auszudehnen.

### 3. Neue Organowolframselenido-Komplexe

#### 3.1. Einführung

Eine allgemeine Methode<sup>[41–44]</sup> zur Darstellung von Selenido-Komplexen ist die Umsetzung von Alkalimetall-polyseleniden mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen. Die resultierenden Selenido-Komplexe sind aufgrund der verschiedenen Bindungsmöglichkeiten (Abb. 3.1.) akademisch und als mögliche Edukte für reine Metallselenide, die in der Materialwissenschaft eine immer größere Rolle spielen, auch in der Praxis interessant.

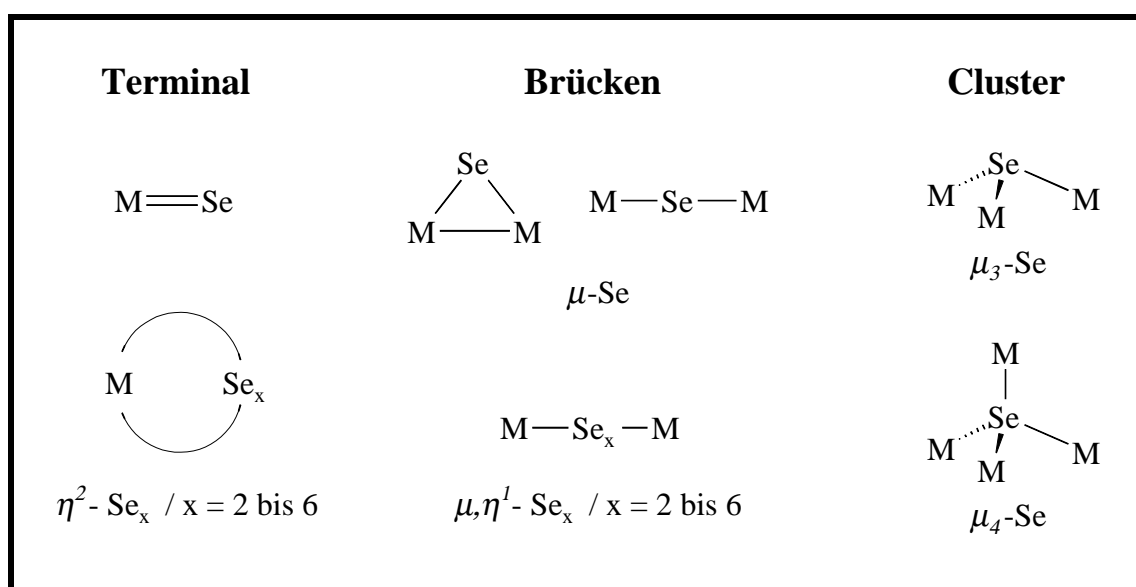


Abb. 3.1. Ausgewählte Bindungsmöglichkeiten in Selenido-Komplexen<sup>[11, 45]</sup>.

Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup> ergab, daß von den verschiedenen Bindungsmöglichkeiten nach Abb. 3.1. der  $\mu, \eta^1$ -Bindungsmodus relativ selten ausgebildet wird.



Im Rahmen von früheren Untersuchungen unseres Arbeitskreises<sup>[22]</sup> wurde nun ein einfacher alternativer Syntheseweg zur Darstellung von organometallischen Oligoselenidowolfram(II)-Komplexen mit  $\mu, \eta^l$ -Se<sub>x</sub>-Bindungsmodus (x = 2 bis 4) entwickelt. Edukt der neuen Synthese ist wie bei der Darstellung von Organowolfram(II)-selenolato-Komplexen der Form [cp(CO)<sub>3</sub>WSeR] (R = Alkyl, Aryl / vgl. Kap. 2.1.) das Alkali-Carbonyl-Organowolframat(II) [MW(CO)<sub>3</sub>cp], in dessen Metall-Metall-Bindung sich bis zu drei Se-Atome insertieren lassen. Die so gebildeten Alkali-organowolfram(II)-selenide lassen sich dann in guten Ausbeuten mit kommerziellem Kieselgel zu Selenido-Komplexen der Form [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>- $\mu, \eta^l$ -Se<sub>x</sub>] (x = 2 bis 4) oxidieren (Abb. 3.2.). Dabei erfolgt die Oxidation von [MSeW(CO)<sub>3</sub>cp] glatt zum Diselenido-Komplex [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>- $\mu, \eta^l$ -Se<sub>2</sub>], während bei den Reaktionen von [MSe<sub>2</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] zum Triselenido- [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>- $\mu, \eta^l$ -Se<sub>3</sub>] bzw. [MSe<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] zum Tetraselenido-Komplex [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>- $\mu, \eta^l$ -Se<sub>4</sub>] der Verbleib der überschüssigen ein bzw. zwei Selen-Äquivalente nicht geklärt ist.

Der Reaktionsmechanismus konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden. Offenbar spielt jedoch das Kieselgel als Matrix für den Luftsauerstoff eine entscheidende Rolle, da Oxidationsversuche an der Luft ohne Kieselgel nicht erfolgreich waren. Ebenso ergebnislos blieben Umsetzungen mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] als Oxidationsmittel. Bei Versuchen, die anionischen Wolfram(II)-selenide mit Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> zu oxidieren, entstanden die Komplexe [cpW(CO)<sub>3</sub>Br] bzw. [cpW(CO)<sub>3</sub>I] in unterschiedlichen Ausbeuten<sup>[21g]</sup>. Setzt man statt des Alkali-carbonyl-organowolframates(II) das analoge Molybdat ein, insertiert sich zwar das Selen in die M-Mo-Bindung, die Oxidation mit dem O<sub>2</sub>-haltigen Kieselgel führt aber zu Produktgemischen unbekannter Zusammensetzung. Beim Einsatz von Schwefel statt des Selens kommt es zu Decarbonylierungsreaktionen.

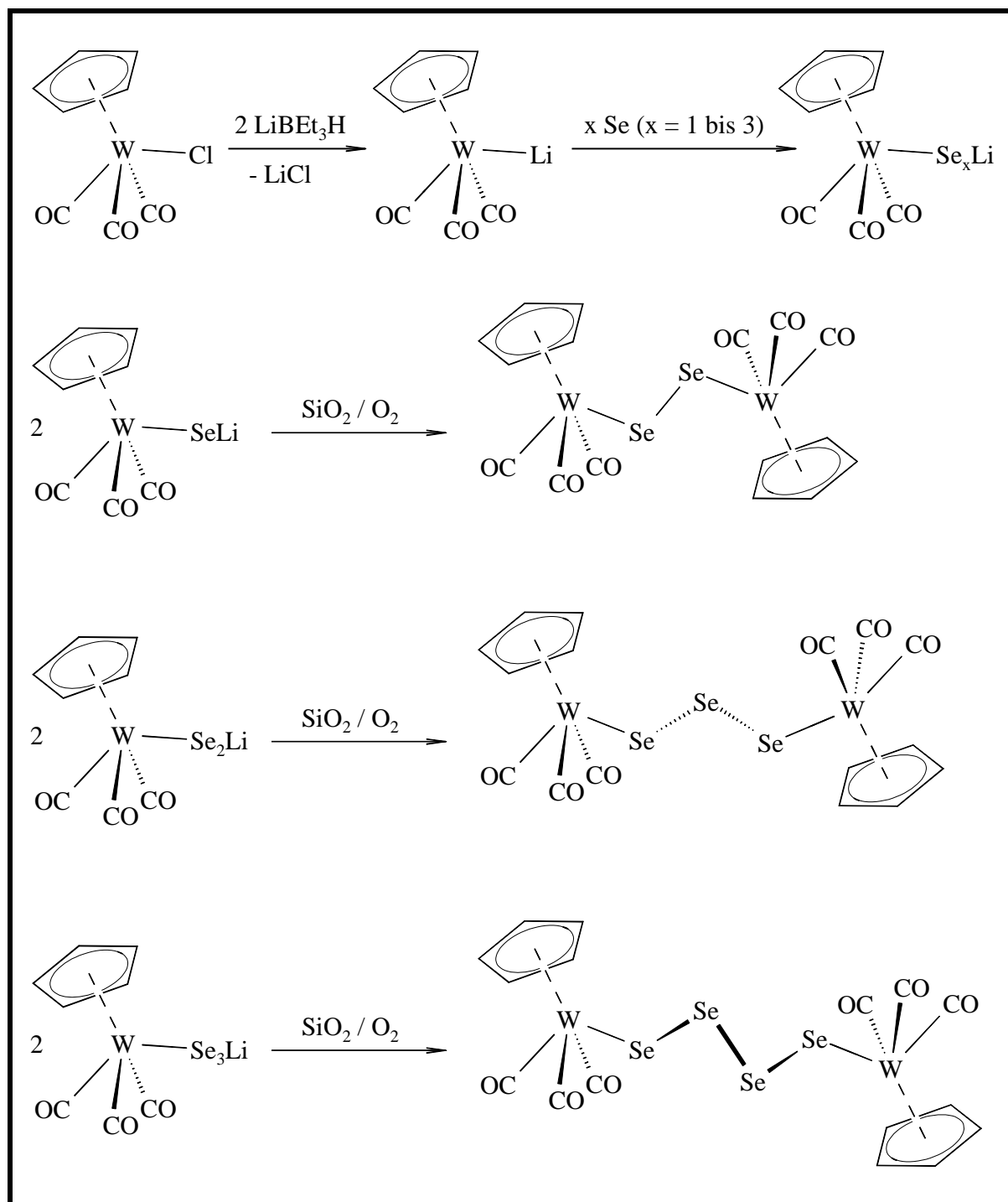


Abb. 3.2.: Darstellung von Wolfram(II)-Oligoselenido-Komplexen nach Thöne<sup>[22]</sup>;  
Umsetzungen mit den entsprechenden Na-Spezies erfolgen analog.

### 3.2. Versuch der Darstellung von neuen Komplexen der Form $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_x]$ durch Umsetzungen des Systems $[\text{LiSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}] / \text{SiO}_2 / \text{O}_2$ ( $x = \text{maximal}$ )

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, die Se-Kette der Oligoselenidowolfram(II)-Komplexe weiter zu verlängern. In einem Versuch zur Insertion einer maximalen Anzahl von Se-Atomen nach Abb. 3.2. wurden 10 Äquivalente graues Selen pro Carbonyl-Organowolframat-Äquivalent angeboten. Nach der anschließenden Oxidation mit dem  $\text{O}_2$ -haltigen Kieselgel konnte allerdings wieder nur der Tetraselenido-Komplex  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$  (**8**) isoliert werden (Abb. 3.3.). Die Ausbeute betrug 19 %, während beim Einsatz von drei Äquivalenten Se pro Wolframat-Äquivalent nach Abb. 3.2. maximale Ausbeuten von 74 % erreicht werden. Die spektroskopischen Daten von **8** stimmen mit den Literaturwerten<sup>[22]</sup> überein.

Von **8**, dargestellt nach Abb. 3.3., konnten im Rahmen dieser Arbeit für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden.

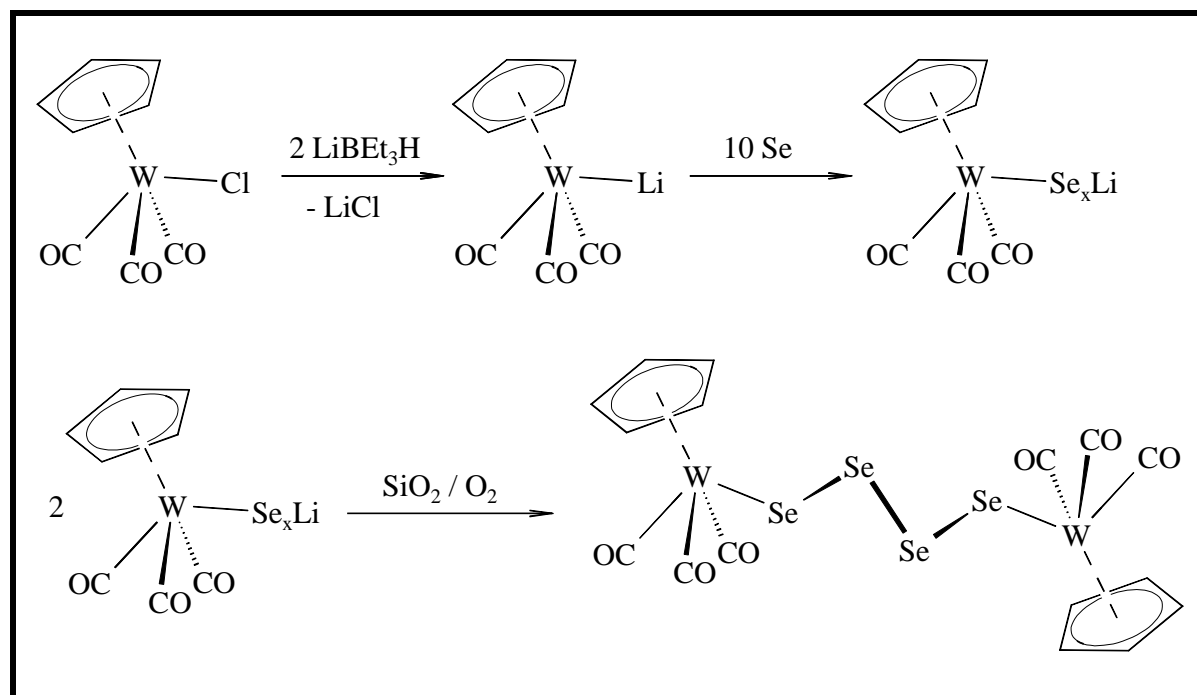


Abb. 3.3.: Darstellung von  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$  (**8**) durch Insertion einer maximalen Anzahl von Se-Atomen in die Li-W-Bindung und anschließende Oxidation mit nicht entgastem Kieselgel.

### 3.2.1. Kristallstruktur von $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$ (**8**)

Einkristalle von **8** entstanden bei  $-30^\circ\text{C}$  durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) in eine Dichlormethanolösung als rote Plättchen. Die Verbindung kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P-1.

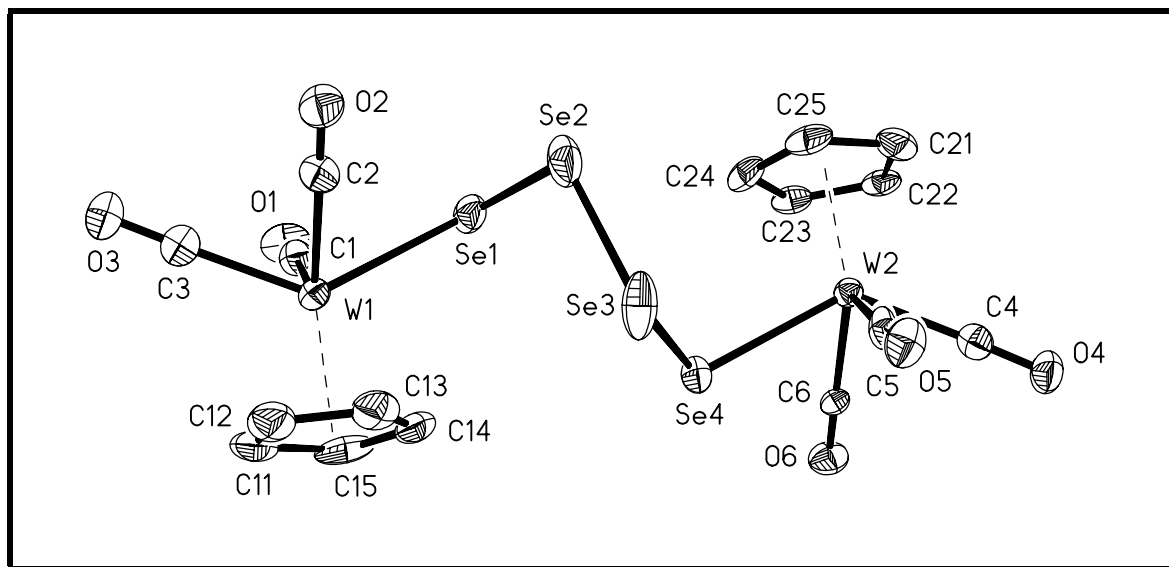


Abb. 3.4.: Kristallstruktur von  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$  (**8**), ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

In der Struktur von **8** verbindet eine viergliedrige Kette aus Se-Atomen zwei  $[\text{cpW}(\text{CO})_3]$ -Einheiten im  $\mu_2, \eta^I$ -Bindungsmodus. Dieser Bindungstyp ist sehr selten; laut *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup> ist das einzige bisher strukturell charakterisierte Beispiel für einen Organoselenido-Übergangsmetall-Komplex mit diesem Strukturelement der Komplex  $[\text{cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-O})(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)\text{Hfcp}_2]$ <sup>[46]</sup>, in dem die beiden Hafnium-Atome allerdings zusätzlich noch von einem Sauerstoff-Atom überbrückt werden. Daneben liegt der  $\mu_2, \eta^I$ - Bindungsmodus noch in der Struktur des Komplex-Anions  $[\{\text{Nb}(=\text{O})(\eta^2-\text{Se}_2)_2\}_2(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)]^{4-}$ <sup>[47]</sup> und in einigen homoleptischen Metallselenid-Anionen von Nickel<sup>[48]</sup>, Molybdän<sup>[49]</sup>, Palladium<sup>[50]</sup> und Gold<sup>[51]</sup> vor.

Die Se<sub>4</sub>-Kette in **8** hat die Form einer Helix (Abb. 3.5.). Dies verdeutlichen auch die Torsionswinkel der WSe<sub>4</sub>W-Einheit (W(1)–Se(1)–Se(2)–Se(3): 75,51(6)°, Se(1)–Se(2)–Se(3)–Se(4): 51,81(7)° und Se(2)–Se(3)–Se(4)–W(2): 78,70(6)°). Die Bindungswinkel an den Se-Atomen betragen 104,53(6) bis 110,69(5)° und entsprechen damit fast idealen Tetraederwinkeln. Für die WSe<sub>3</sub>W-Einheit in der Struktur von [ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_3$ ] <sup>[22]</sup> wurden ähnliche Torsions- und Bindungswinkel ermittelt (W–Se–Se–Se: 83,12(7)°, Se–Se–Se–W: 88,31(7)° / Bindungswinkel an den Se-Atomen: 105,2(1) bis 108,2(1)°).

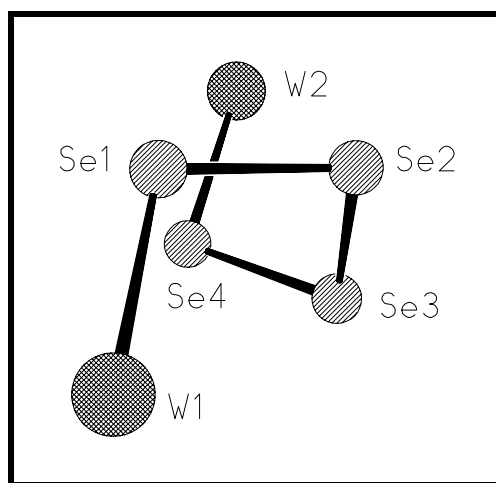


Abb.3.5.: Helixförmige Se<sub>4</sub>-Kette in der Struktur von **8**, willkürliche Atomradien.

Die W–Se-Bindungslängen (263,99(11) und 264,29(10) pm) zeigen keine Auffälligkeiten und entsprechen W–Se-Einfachbindungen. Ähnliche Werte wurden in anderen Strukturen mit  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSe}]$ -Fragmenten (z.B. in [ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_3$ ] (263,2(1) und 265,1(2) pm) <sup>[22]</sup>,  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$  (263(2) pm) <sup>[21d]</sup>,  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCH}_2\text{Ph}]$  (262,3(1) und 261,9(1) pm) <sup>[21a]</sup>) und in der Struktur des Dikations  $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}(\text{Se}_4)]^{2+}$  <sup>[52]</sup> (262,6(1) und 263,1(1) pm) bestimmt.

Die beiden äußeren Se–Se-Bindungen (232,1(2) und 232,2(2) pm) sind etwas kürzer als die zentrale Se–Se-Bindung (236,7(2) pm), was auf eine erhöhte Reaktivität der an dieser Bindung beteiligten Atome hinweisen könnte. In Vergleichsstrukturen, in denen die Se-Ketten auch im  $\mu_2, \eta^I$ -Bindungsmodus vorliegen, wurden ähnliche untereinander allerdings kaum variierende Bindungslängen ermittelt (Tab. 3.1.). Im Anion  $[\text{Se}(1,2-\eta^2-\text{Se}_2)\text{W}(\mu-\text{Se})_2(1,4-\eta^2-\text{Se}_4)\text{Se}]^{2-}$  <sup>[53]</sup> ist in der 1,4- $\eta^2$ -Se<sub>4</sub>-Kette die zentrale

Se–Se–Bindung mit 228,1(5) pm sogar um ca. 3 pm kürzer als die Bindungen in den benachbarten WSe<sub>2</sub>–Einheiten.

Tab. 3.1.: Se–Se–Bindungslängen in [ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4$ ] (**8**) und vergleichbaren Strukturen mit  $-\mu, \eta^I-\text{Se}_x$ -Fragment.

Verbindung	M– <u>Se–Se</u> [pm]	<u>Se–Se–Se–Se</u> [pm]	Lit.
[ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4$ ] ( <b>8</b> )	232,1(2) / 232,2(2)	236,7(2)	
[ $\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_3$ ]	234,2(2) / 234,8(2)		22
[ $\text{cp}_2\text{Hf}(\mu-\text{O})(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)\text{Hfcp}_2$ ]	233,8(7) / 235,8(8)	232,3(7)	46
[ $\{\text{Nb}(=\text{O})(\eta^2-\text{Se}_2)_2\}_2(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)]^{4-}$ <sup>a)</sup>	235,6(4) / 235,7(4)	236,6(6)	47
[ $\{\text{Mo}_3(\mu_3-\text{Se})(\mu, \eta^2-\text{Se}_2)_3(\eta^2-\text{Se}_2)(\mu, \eta^2-\text{Se}_5)(\eta^I-\text{Se}_5)\}_2(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)]^{6-}$ <sup>a)</sup>	227(1) / 236(1)	233(1)	49
[ $\text{Pd}(\mu, \eta^I-\text{Se}_4)_2 \cdot 2 \text{Se}_4$ ] <sup>4- a)</sup>	236,1(5) / 235,9(5)	236(1)	50

a) Se–Se–Bindungslängen der Se<sub>4</sub>–Ketten im  $\mu, \eta^I$ – Bindungsmodus

Die Strukturparameter der beiden [ $\text{cpW}(\text{CO})_3$ ]–Einheiten, die in der typischen ‚Pianostuhl‘–Geometrie vorliegen, zeigen keine Besonderheiten und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

**Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 8.**

W(1)–C(1)	199.1(9)	Se(3)–Se(4)	232.18(15)
W(1)–C(3)	199.9(10)	Se(4)–W(2)	264.29(10)
W(1)–C(2)	201.9(9)	W(2)–C(4)	199.1(10)
W(1)–Se(1)	263.99(11)	W(2)–C(6)	199.3(9)
W(1)–cp (Zentrum)	200.8(4)	W(2)–C(5)	201.8(10)
C(1)–O(1)	114.3(11)	W(2)–cp (Zentrum)	200.4(4)
C(2)–O(2)	112.0(11)	C(4)–O(4)	114.7(12)
C(3)–O(3)	113.4(12)	C(5)–O(5)	113.8(12)
Se(1)–Se(2)	232.08(15)	C(6)–O(6)	113.3(11)
Se(2)–Se(3)	236.7(2)		

**Tabelle 3.3.: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] von 8.**

C(1)–W(1)–C(3)	76.2(4)	Se(4)–Se(3)–Se(2)	105.49(6)
C(1)–W(1)–C(2)	109.1(4)	Se(3)–Se(4)–W(2)	109.65(5)
C(3)–W(1)–C(2)	76.3(4)	C(4)–W(2)–C(6)	75.0(4)
C(1)–W(1)–Se(1)	75.1(3)	C(4)–W(2)–C(5)	77.9(4)
C(3)–W(1)–Se(1)	130.2(3)	C(6)–W(2)–C(5)	109.6(3)
C(2)–W(1)–Se(1)	75.9(3)	C(4)–W(2)–Se(4)	129.3(3)
O(1)–C(1)–W(1)	176.2(8)	C(6)–W(2)–Se(4)	74.7(3)
O(2)–C(2)–W(1)	175.8(8)	C(5)–W(2)–Se(4)	75.3(2)
O(3)–C(3)–W(1)	177.6(8)	O(4)–C(4)–W(2)	177.2(8)
Se(2)–Se(1)–W(1)	110.69(5)	O(5)–C(5)–W(2)	175.2(8)
Se(1)–Se(2)–Se(3)	104.53(6)	O(6)–C(6)–W(2)	176.4(8)
W(1)–Se(1)–Se(2)–Se(3)		75.51(6)	
Se(1)–Se(2)–Se(3)–Se(4)		51.81(7)	
Se(2)–Se(3)–Se(4)–W(2)		78.70(6)	

### 3.3. Umsetzungen der Alkali-organowolfram(II)-selenide [MSe<sub>x</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] (M = Li, Na / x = 1 bis 3) mit Elektrophilen

Die Alkali-organowolfram(II)-selenide [MSe<sub>x</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] (x = 1 bis 3), dargestellt nach Abb. 3.2., wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Reihe von Se- oder S-haltigen Elektrophilen, in denen die Chalkogenatome in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, umgesetzt (Abb. 3.6.). Ziel war es zum einen, durch die Umsetzung mit dem Elektrophil Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Se-Kette in den Komplexen [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>-μ,η<sup>l</sup>-Se<sub>x</sub>] zu verlängern, zum anderen sollten neue organometallische Wolfram(II)-Oligochalkogenido-Komplexe entstehen, in denen Chalkogenatome mit unterschiedlichen Oxidationszahlen nebeneinander vorliegen.

In allen Reaktionen nach Abb. 3.6. entstanden dabei schwerlösliche Produktgemische, aus denen mit Ausnahmen von [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>-μ,η<sup>l</sup>-Se<sub>3</sub>] bzw. [{cp(CO)<sub>3</sub>W}<sub>2</sub>-μ,η<sup>l</sup>-Se<sub>4</sub>], die in geringen Ausbeuten meist als Gemische in vielen der Reaktionen anfielen, und der Komplexe [cp(CO)<sub>3</sub>WSeR] (R = -Ph, -CH<sub>2</sub>Ph], die bei den Reaktionen der Alkali-organowolfram(II)-selenide [MSe<sub>x</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] (x = 1 bis 3) mit PhSeX (X = Cl, Br) bzw. PhCH<sub>2</sub>Cl in unterschiedlichen Ausbeuten entstanden, keine analysenreinen Substanzen isoliert werden konnten. Eine Ursache dafür könnte darin liegen, daß ein Teil der eingesetzten Elektrophile Oxidationsmittel sind und das Wolfram z.B. unter CO-Abspaltung weiter oxidieren. Daneben ist es möglich, daß sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den Alkali-organowolfram(II)-selenide [MSe<sub>x</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] (x = 1 bis 3) bzw. mit freiem Selen einstellen, so daß bei der Umsetzung mit den Elektrophilen schwer trennbare Produktgemische unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Diese würden dann Selen-Ketten variierender Länge und in verschiedenen Bindungsmodi enthalten.(vgl. Kap. 3.4.).

Das bei den nach Abb. 3.6. durchgeführten Umsetzungen eingesetzte [MSe<sub>2</sub>W(CO)<sub>3</sub>cp] wurde z.T. auch durch selektive Spaltung der längeren zentralen Se-Se-Bindung von **8** (vgl. Röntgenstrukturanalyse, Kap. 3.2.1.) mit LiBEt<sub>3</sub>H bzw. NaBEt<sub>3</sub>H bei -70°C dargestellt, was sich allerdings auf die Reaktionen mit den Elektrophilen nicht nachweisbar auswirkte.



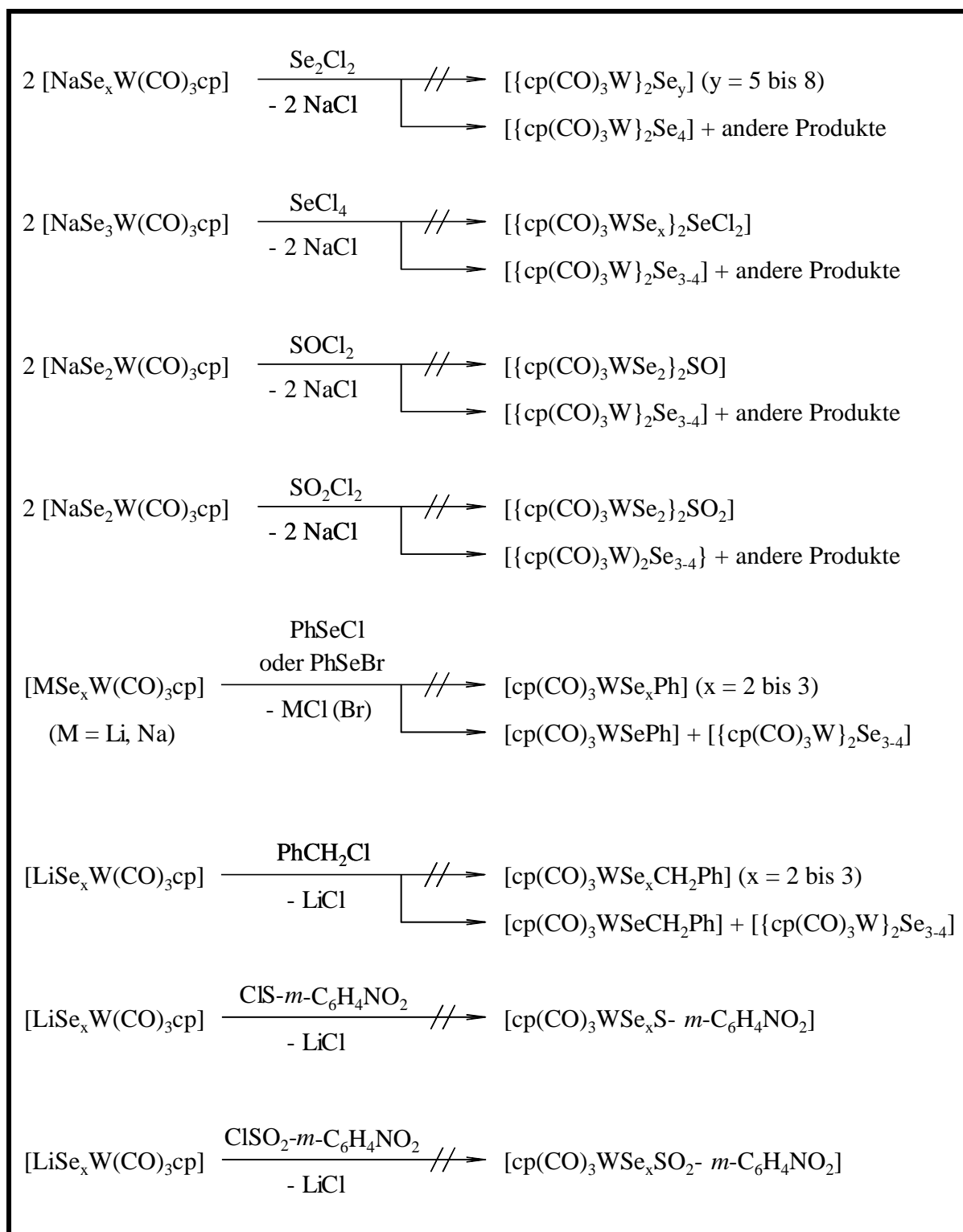


Abb. 3.6.: Umsetzungen von Alkali-organowolfram(II)-seleniden  $[\text{MSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]$   
(x = 1 bis 3) mit Se- bzw. S- haltigen Elektrophilen.

Spaltet man **8** bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit PhLi bzw. MeLi und setzt anschließend mit äquimolaren Mengen PhCl bzw. MeI um, entstehen als einzig nachweisbare Produkte die jeweiligen Monoselenolato-Komplexe  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeR}]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) in Spuren (Abb. 3.7.).

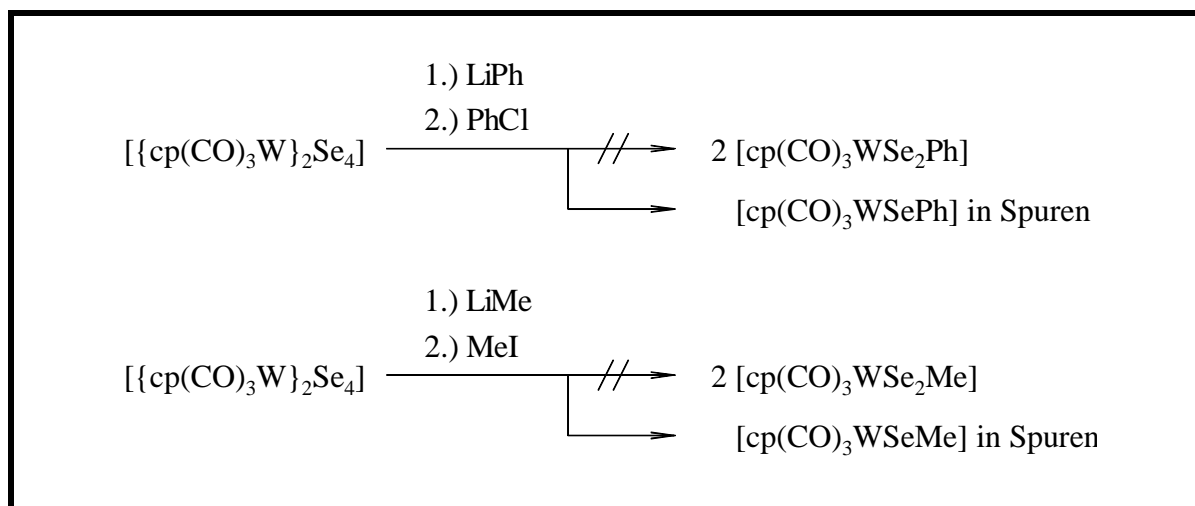


Abb. 3.7.: Umsetzungen der Systeme  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$  (**8**) / LiR / RX  
( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$  /  $\text{X} = \text{Halogen}$ ).

Auch bei Umsetzungen von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  mit  $\text{NaSe}_x\text{Ph}$  ( $x = 2, 3$ ), dargestellt durch Spaltung der Se–Se–Bindung in  $\text{PhSeSePh}$  mit  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  und anschließende Se–Insertion in die Na–Se–Bindung, entstehen der Monoselenolato-Komplex  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSePh}]$  und ein Gemisch aus  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_3]$  und  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$  (Abb. 3.8.).

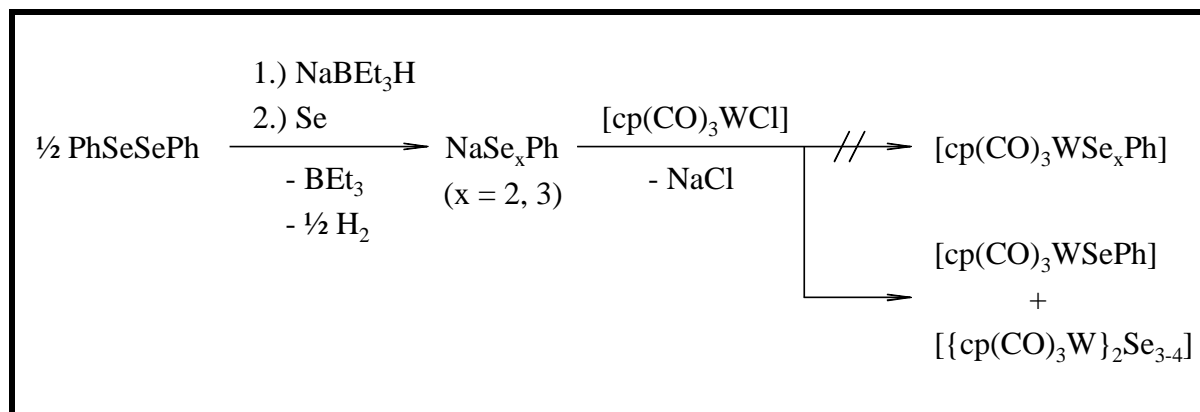


Abb. 3.8.: Umsetzungen des Systems  $\text{PhSeSePh}$  /  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  /  $\text{Se}$  /  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$ .

Da die Komplexe  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^I-\text{Se}_3]$  und  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^I-\text{Se}_4]$  bei den Reaktionen der Alkali-Organowolfram(II)-selenide  $[\text{MSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]$  ( $x = 1$  bis 3) mit Elektrophilen sehr oft entstehen, scheint ihre Bildung thermodynamisch oder kinetisch besonders begünstigt zu sein. Ein weiterer Beleg dafür ist auch die unerwartete Bildung des Tetraselenido-Komplexes **8** bei der Reaktion von  $[\text{LiSe}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]$  mit  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$  (Abb. 3.9.).

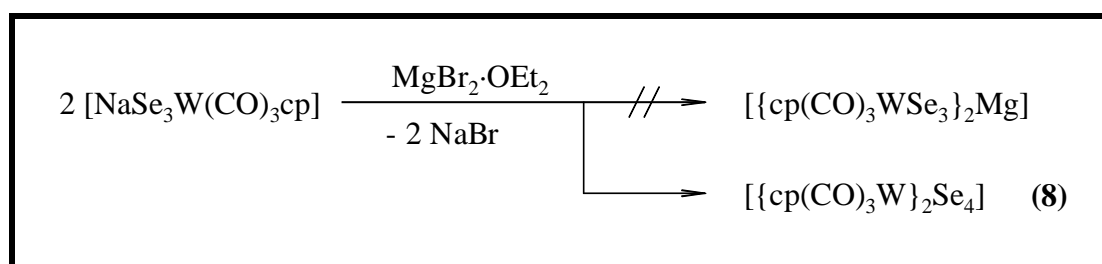


Abb. 3.9.: Bildung von  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^I-\text{Se}_4]$  (**8**) durch Umsetzung von  $[\text{NaSe}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]$  mit  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ .

Bei dieser Reaktion entsteht **8**, nachgewiesen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse (Übereinstimmung der Elementarzelle mit der Zelle in der unter Kap. 3.2.1. bestimmten Struktur), ohne säulenchromatographische Aufreinigung in Form von großen Einkristallen mit 80% Ausbeute. Der Reaktionsmechanismus ist, da unter  $\text{O}_2$ -Ausschluß gearbeitet wurde, unklar; es könnte jedoch sein, daß das Selen der Polyselenidketten (z.B. unter Bildung von  $\text{MgSe}_x$ ) selbst als Oxidationsmittel fungiert.

### 3.4. Alternativreaktionen zur Darstellung von Organowolframselenido-Komplexen

Eine denkbare Alternative, Komplexe  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^I-\text{Se}_x]$  mit längeren Se-Ketten darzustellen, besteht in der Umsetzung von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  mit Alkalipolyseleniden  $\text{M}_2\text{Se}_x$  ( $x > 4$ ). Die Nukleophilie der Polyselenid-Anionen und damit die Triebkraft der Reaktion

kann dabei durch den Einsatz von Kaliumpolyseleniden statt der entsprechenden Li- oder Na-Spezies und die Komplexierung der Kalium-Kationen mit einem Kronenether erhöht werden. Ein entscheidender Nachteil dieser Darstellungsmethode ist allerdings, daß sich in Lösungen von Alkalipolyseleniden komplizierte Gleichgewichte zwischen Selenid-Anionen verschiedener Kettenlängen und freiem Selen einstellen<sup>[54]</sup>. Bei Reaktionen mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen entstehen daher oft schwer zu trennende Produktgemische aus Selenido-Komplexen in unterschiedlichen Bindungsmodi (vgl. Kap. 3.1.).

Die Kaliumpolyselenide wurden in modifizierter Form nach den Methoden von Gladysz<sup>[55]</sup> bzw. Ibers<sup>[56]</sup> aus  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  und grauem Selen in den passenden Mengenverhältnissen dargestellt. Die dann folgenden Umsetzungen mit 18-Krone-6 und  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  erfolgten *in situ*.

In THF-Lösungen ist die oben genannte Darstellung von Kaliumpolyselenid auf maximal 6 Atome Se pro Polyselenid-Anion beschränkt. Bei der Umsetzung des so erhaltenen „ $\text{K}_2\text{Se}_6$ “ mit 18-Krone-6 und  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  entstand als einziges isoliertes Produkt, nachgewiesen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse, der Komplex  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^1-\text{Se}_4]$  (**8**) in 35%-iger Ausbeute (Abb. 3.10.). Wie schon bei den in Kapitel 3.3. beschriebenen Reaktionen zeigt sich auch hier die offenbar hohe thermodynamische oder kinetische Stabilität des Komplexes **8**, der bei den unterschiedlichsten Reaktionen immer wieder gebildet wird.

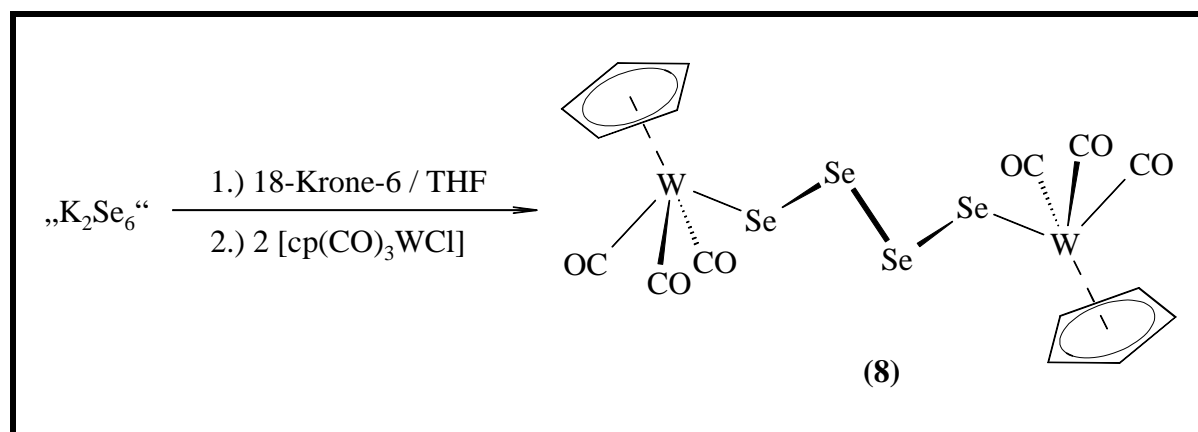


Abb. 3.10.: Reaktion von  $\text{K}_2\text{Se}_6$  / 18-Krone-6 mit  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  in THF.

Führt man dieselbe Reaktion statt in THF in DMF durch, lassen sich drei Produkte bei der säulenchromatographischen Aufreinigung des Reaktionsgemisches isolieren (Abb. 3.11.). Dabei betragen die Ausbeuten 10% für **8**, 40% für den Selenocarbamato-Komplex  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC(=O)NMe}_2]$  (**9**) und 9% für den ionischen Kronenether-Komplex  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$  (**10**). Von den Verbindungen **9** und **10** fielen geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen an (Kap. 3.4.1. / 3.4.2.), die Röntgenstruktur von **8** wurde schon in Kap. 3.2.1. diskutiert.

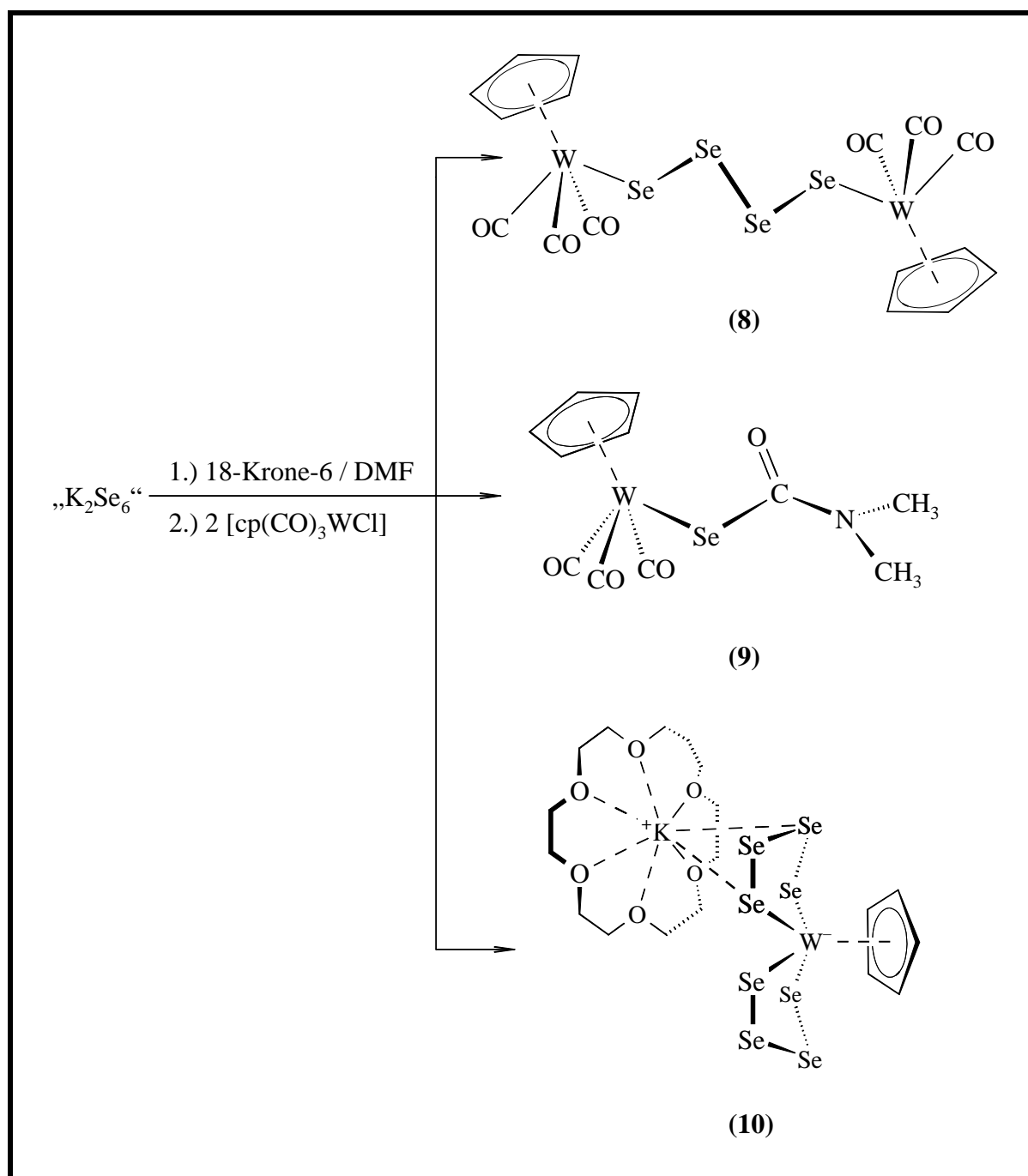


Abb. 3.11.: Reaktion von  $\text{K}_2\text{Se}_6$  / 18-Krone-6 mit  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  in DMF.

Der ungewöhnliche Mechanismus der Reaktion, in der zur Bildung von **9** offenbar die Formyl-Gruppe des Lösungsmittels deprotoniert wird, ist einzigartig und konnte noch nicht aufgeklärt werden. Bei der Darstellung der wenigen Beispiele für Selenocarbamato-Komplexe geht man von  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+[\text{Se}(\text{C}(=\text{O})\text{NMe}_2)]^-$  bzw. von  $\text{CSe}_2$  /  $\text{R}_2\text{NH}$ -Gemischen und geeigneten Übergangsmetall-Komplexen aus<sup>[57, 58]</sup>.

In refluxierendem DMF läßt sich die durchschnittliche Se-Kettenlänge der Kalium-polyselenide weiter erhöhen. Bei der analog durchgeführten Umsetzung eines so dargestellten Polyselenid-Gemisches der durchschnittlichen Summenformel „ $\text{K}_2\text{Se}_8$ “ mit 18-Krone-6 und  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  bilden sich jedoch keine neuen Produkte. Hier entstehen nur Spuren von **8** und **9**, während die Ausbeute von **10** 30% beträgt (Abb. 3.12.).

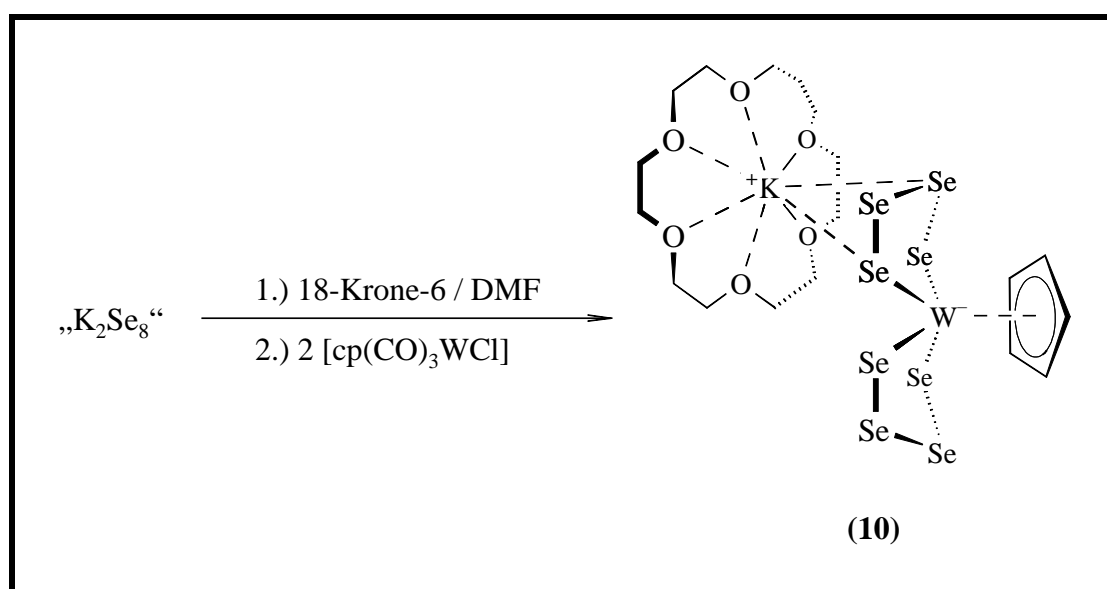


Abb. 3.12.: Reaktion von „ $\text{K}_2\text{Se}_8$ “ / 18-Krone-6 mit  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  in DMF.

Wahrscheinlich wird die Bildung des Anions  $[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$  aufgrund der energetisch günstigen  $\text{WSe}_4$ -Fünfringe besonders bevorzugt. Dafür spricht, daß sehr viele Anionen, die Fragmente des Typs  $[\text{M}(\text{Se}_4)_x]^{n-}$  enthalten, bekannt sind (eine Recherche in der *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup> ergab, daß bisher 76 Strukturen mit fünfgliedrigen  $\text{MSe}_4$ -Ringen [ $\text{M}$  = Übergangsmetall] bestimmt wurden, wobei allerdings Beispiele für organometallische Systeme des Typs  $[\text{RM}(\text{Se}_4)_2]^-$  rar sind).

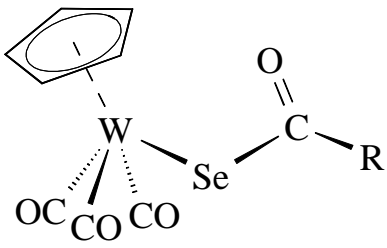
### 3.4.1. Analytik von $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{NMe}_2]$ (**9**) und $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$ (**10**)

Die neuen Verbindungen **9** und **10** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch, massenspektroskopisch sowie durch passende Elementaranalysen nachgewiesen. Zusätzlich konnten von **9** und **10** für Röntgenstrukturen geeignete Einkristalle gezüchtet werden.

Die chemische Verschiebung des Singulets im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **9** ( $\delta = -136,1$  ppm /  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigt gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen in vergleichbaren Wolfram-Carboxyselenolato-Komplexen der Form  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{R}]^{[21\text{g}]}$  (Tab. 3.4.). Wolfram-Satelliten wurden im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **9** nicht detektiert.

Zum Nachweis der Carbonylgruppen von **9** wurde zusätzlich ein IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt sehr starke Banden für die terminalen W-gebundenen CO-Gruppen ( $\nu = 2030$  /  $1950$  /  $1925$   $\text{cm}^{-1}$ ) und eine schwache C=O-Valenzschwingung für die C(=O)Se-Gruppe ( $\nu = 1626$   $\text{cm}^{-1}$ ). In Komplexen der Form  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{R}]^{[21\text{g}]}$  wurden ähnliche Werte für die Se-gebundene CO-Gruppe ermittelt (Tab. 3.4.).

Tab. 3.4.: Ausgewählte analytische Daten von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{NMe}_2]$  (**9**) und vergleichbaren Verbindungen<sup>[21g]</sup>.

		
R	$^{77}\text{Se}$ -NMR / $\delta$ [ppm] <sup>a)</sup>	$\nu$ (C=O) [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>b)</sup>
-N(Me) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	- 136,1 <sup>c)</sup>	1626
-Ph	37,4 <sup>d)</sup>	1638
-OMe	54,3 <sup>d)</sup>	1691
-O <sup>sec</sup> Bu	- 134,1 <sup>d)</sup>	1686

a)  $\text{Me}_2\text{Se}$  ext. / b) Daten für die C=O-Schwingung der C(=O)Se-Gruppe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung / c)  $\text{C}_6\text{D}_6$  / d)  $\text{CDCl}_3$

Im Massenspektrum (EI) von **9** wurde als Peak mit der größten Masse das Fragment  $[M-CO]^+$  mit 88%–iger Intensität im Vergleich zum Basispeak  $[M-3CO]^+$  ermittelt.

Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **10** wurden zwei Singulets bei  $\delta = 486,1$  und  $866,3$  ppm detektiert. Dabei kann das Signal bei  $\delta = 866,3$  ppm aufgrund der vorhandenen  $^{183}\text{W}$ -Satelliten ( $^1J_{\text{Se-W}} = 81$  Hz) eindeutig den 4 äquivalenten W-gebundenen und der Wert für die chemische Verschiebung bei  $468,1$  ppm den ebenfalls äquivalenten 4 zentralen Se-Atomen in den beiden  $\text{Se}_4$ -Ketten zugeordnet werden. Ähnliche Werte wurden für die Anionen  $[\text{W}(=\text{X})(\text{Se}_4)_2]^-$  <sup>[59]</sup> ermittelt (X = O:  $\delta = 280$  und  $828$  ppm,  $^1J_{\text{Se-W}} = 98$  Hz / X = S:  $\delta = 313$  und  $993$  ppm,  $^1J_{\text{Se-W}} = 106$  Hz / X = Se:  $\delta = 324$  und  $1034$  ppm,  $^1J_{\text{Se-W}} = 108$  Hz).

#### 3.4.1.1. Kristallstruktur von **9**

Einkristalle von **9** entstanden bei  $-30^\circ\text{C}$  durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) in eine Toluollösung als orangene Plättchen. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

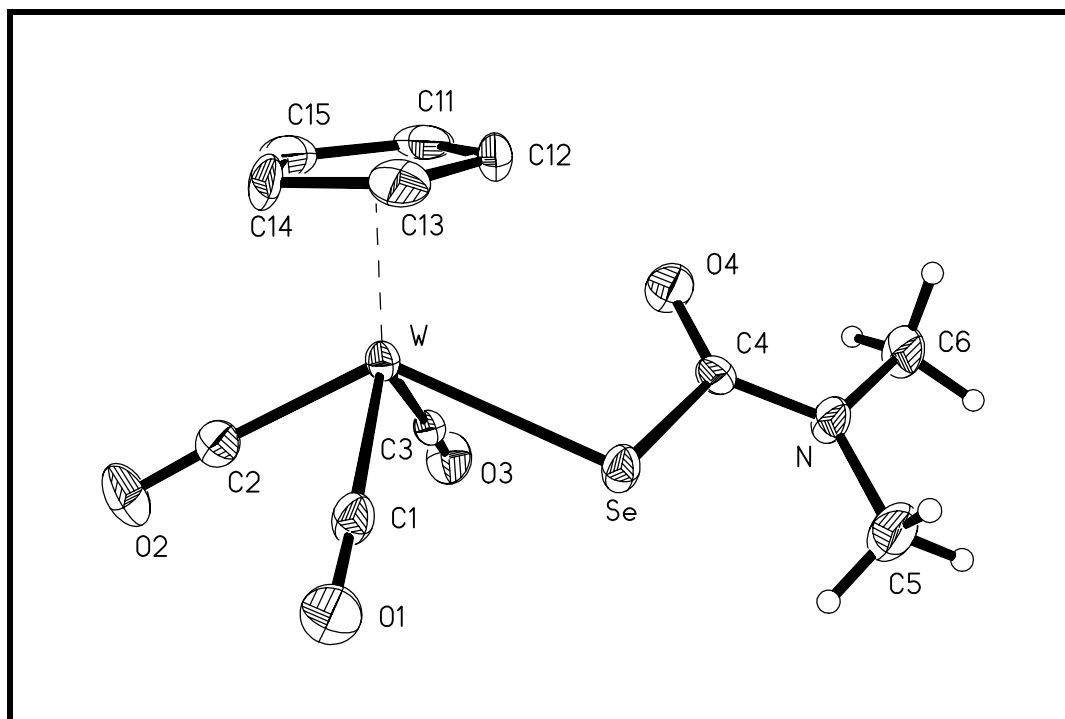


Abb. 3.13.: Kristallstruktur von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{NMe}_2]$  (**9**), Thermaellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome des cp-Ringes, H-Atome der Methyl-Gruppen mit willkürlichen Atomradien.



Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup> ergab, daß die Struktur von **9** die erste eines Selenocarbamato-Komplexes im  $\eta^1$ -Se-Bindungsmodus ist.

Die Atome W, C(4), O(4), N, C(5) und C(6) sind coplanar angeordnet [mittlere Abweichung von der idealen Ebene: 1,74 pm; größte Abweichung von der idealen Ebene 3,2(6) pm für C(4)]; das Se-Atom liegt 20,3(5) pm außerhalb der idealen Ebene durch die genannten Atome.

Die W–Se-Bindungslänge (263,08(8) pm) liegt im Bereich einer typischen W–Se-Einfachbindung und zeigt gute Übereinstimmung mit den W–Se-Bindungslängen in [ $\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2\text{-}\mu,\eta^1\text{-Se}_4$ ] (**8**) (263,99(11) und 264,29(10) pm) und anderen Komplexen mit  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSe}]$ -Fragmenten<sup>[21]</sup> (vgl. Kap. 3.2.1.).

Die Se–C-Bindungslänge beträgt 196,1(6) pm. Sie entspricht damit einer Se–C-Einfachbindung und stimmt im Rahmen der Standardabweichungen gut mit den entsprechenden Bindungslängen der Komplexe  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$  (198,5(12) pm)<sup>[21d]</sup> und  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCH}_2\text{Ph}]$  (196,1(11) und 196,5(11) pm)<sup>[21a]</sup> überein bzw. ist etwas länger als die Se–C-Bindungen in den Komplexen  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{Ph}]$  (193,8(5) pm)<sup>[21g]</sup> und  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}]$  (zwei unabhängige Moleküle mit 192,4(5) und 193,1(5) pm)<sup>[21g]</sup>.

Der Bindungswinkel am Se-Atom (103,8(2)°) ist etwas kleiner als der ideale Tetraeder-Winkel.

Die anderen Strukturparameter von **9** zeigen keine Auffälligkeiten und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

**Tabelle 3.5.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 9.**

W–cp (Zentrum)	200.4(3)	C(3)–O(3)	114.3(7)
W–C(2)	198.4(7)	Se–C(4)	196.1(6)
W–C(1)	199.3(7)	C(4)–O(4)	122.4(7)
W–C(3)	201.2(6)	C(4)–N	133.6(8)
W–Se	263.08(8)	N–C(5)	146.3(8)
C(1)–O(1)	114.6(7)	N–C(6)	146.7(8)
C(2)–O(2)	115.5(8)		

**Tabelle 3.6.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 9.**

C(2)–W–C(1)	75.6(3)	O(3)–C(3)–W	176.7(5)
C(2)–W–C(3)	77.7(2)	C(4)–Se–W	103.8(2)
C(1)–W–C(3)	109.9(2)	O(4)–C(4)–N	123.8(6)
C(2)–W–Se	129.4(2)	O(4)–C(4)–Se	121.7(5)
C(1)–W–Se	74.3(2)	N–C(4)–Se	114.5(4)
C(3)–W–Se	75.6(2)	C(4)–N–C(5)	124.4(5)
O(1)–C(1)–W	177.2(5)	C(4)–N–C(6)	118.0(5)
O(2)–C(2)–W	177.4(6)	C(5)–N–C(6)	117.3(5)

**3.4.1.2. Kristallstruktur von 10**

Einkristalle von **9** entstanden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^{\circ}\text{C}$ ) in eine Dichlormethanolösung als dunkelgrüne Plättchen. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

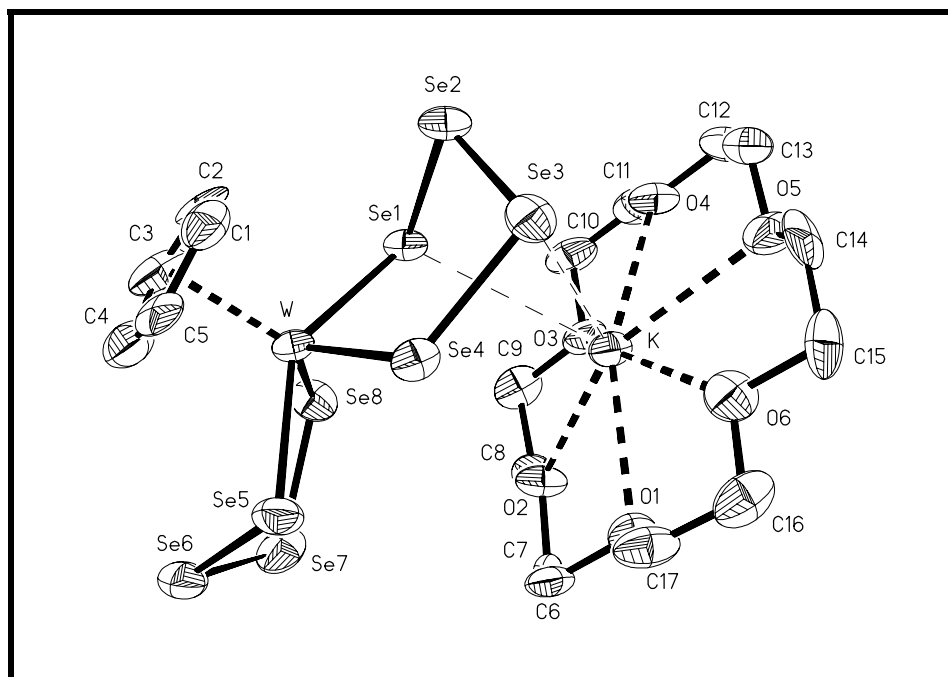


Abb. 3.14.: Kristallstruktur von  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$  (**10**),  
Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome.

Die Kristallstruktur von **10** (Abb. 3.14.) setzt sich pro asymmetrischer Einheit aus einem Kation–Anion–Paar zusammen, wobei kurze zwischenionische Kalium...Selen–Kontakte von 345,7(5) pm ( $\text{K}\cdots\text{Se}(1)$ ) und 352,7(5) pm ( $\text{K}\cdots\text{Se}(3)$ ) ausgebildet werden. Die beiden  $\text{K}\cdots\text{Se}$ –Abstände sind damit kürzer bzw. ähnlich kurz wie die Summe aus dem effektiven Ionenradius des Kalium–Kations (Koordinationszahl 8) und dem *van der Waals*–Radius des Selen–Atoms (351 pm)<sup>[35, 60]</sup>, die in etwa als Grenzwert für bindende Kontakte angesehen wird. Das K–Atom befindet sich 69,4(8) pm in Richtung des dazugehörigen Anions außerhalb der idealen Fläche durch die 6 O–Atome des Kronenethers ( $\text{K}\cdots\text{O}$ –Abstände zwischen 277,4(14) und 293,9(14) pm).

Zwischen den Se(1)– und Se(2)–Atomen aus zwei Anionen bestehen interionische Kontakte (351,4(3) pm), die signifikant kürzer als die Summe der *van der Waals*–Radien von Se–Atomen sind (400 pm)<sup>[35]</sup>. Durch weitere noch kürzere interionische Kontakte (345,5(3) pm) zwischen den Atomen Se(2) und Se(7) entstehen lineare polymere Einheiten (Abb. 3.15.).

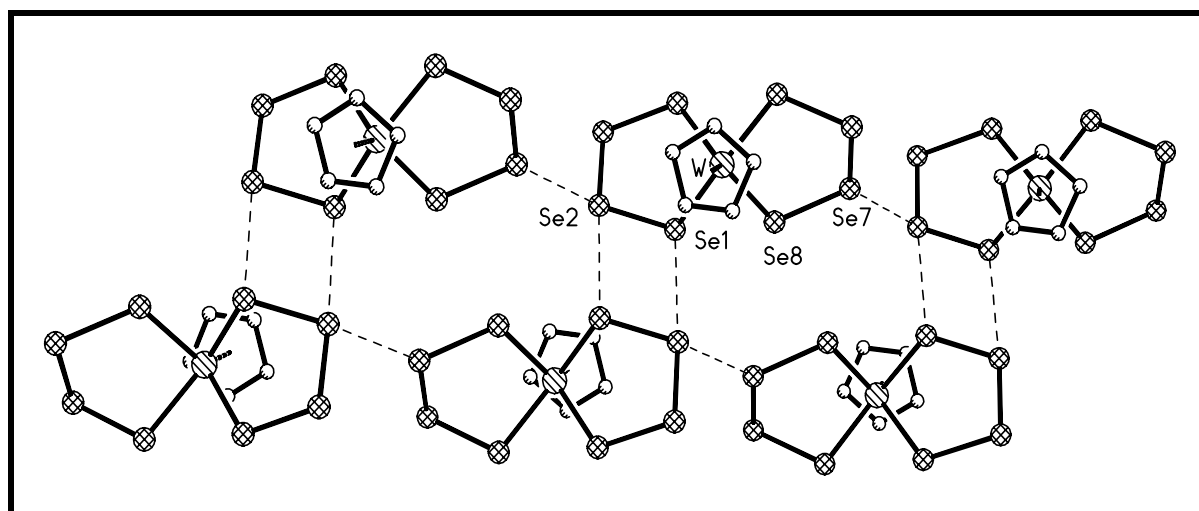


Abb. 3.15.: Anionen in der Kristallstruktur von  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$  (**10**) ohne Wasserstoffatome, willkürliche Atomradien, durch  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Kontakte (gestrichelt) bilden sich lineare polymere Einheiten.

Das W–Atom im Anion ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei es 99,92(15) pm außerhalb der idealen Fläche durch die 4 gebundenen Se–Atome liegt (die mittlere Abweichung der beteiligten Se–Atome von der idealen Pyramiden–Vierecksfläche beträgt 13,17 pm / die  $\text{Se}\cdots\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Winkel der Pyramidengrundfläche entsprechen mit 82,73(7) bis

95,52(7)° einem Parallelogramm). Das W-Atom befindet sich dabei genau auf der Linie zwischen der Pyramidenspitze und der idealen Pyramidenbasis (der Winkel zwischen der Linie W–cp (Zentrum) und der Linie W–Zentrum der idealen Se<sub>4</sub>-Pyramidenfläche beträgt 180(1)°).

Geometriebedingt sind die Abstände zwischen den an der Pyramidenbasisfläche beteiligten Se-Atomen mit Werten von 293,7(3) bis 351,9(3) pm deutlich kürzer als der doppelte *van der Waals*-Radius des Se-Atomes (400 pm<sup>[35]</sup>).

Die Se<sub>4</sub>-Ketten im Anion sind als Chelatliganden asymmetrisch im *1,4-η<sup>2</sup>*-Bindungsmodus an das W-Atom komplexiert. Dabei liegt der W–Se(5)–Se(6)–Se(7)–Se(8)-Fünfring in der „*Briefumschlag*“-Konformation vor (die mittlere Abweichung der Atome W, Se(5), Se(7) und Se(8)-Atome von der gemeinsamen idealen Ebene beträgt 10,13 pm / das Atom Se(6) ist von dieser Ebene 130,2(4) pm entfernt), während die Geometrie des anderen WSe<sub>4</sub>-Fünfrings zwischen der „*Briefumschlag*“- und der „*Halbsessel*“-Konformation liegt. Die Torsionswinkel in den beiden WSe<sub>4</sub>-Ringen betragen: 63.12(12)° (W–Se(5)–Se(6)–Se(7)), –48.51(12)° (Se(5)–Se(6)–Se(7)–Se(8)), 23.19(15)° (Se(6)–Se(7)–Se(8)–W), 12.28(12)° (Se(7)–Se(8)–W–Se(5)) und –43.48(12)° (Se(8)–W–Se(5)–Se(6)) bzw. 65.60(12)° (W–Se(1)–Se(2)–Se(3)), –43.10(13)° (Se(1)–Se(2)–Se(3)–Se(4)), 9.73(14)° (Se(2)–Se(3)–Se(4)–W), 25.73(11)° (Se(3)–Se(4)–W–Se(1)) und –53.46(10)° (Se(4)–W–Se(1)–Se(2)).

Die stark ausgeprägte Asymmetrie in der Geometrie des Anions von **10** zeigt sich auch in den stark unterschiedlichen W–Se-Bindungslängen, wobei in beiden WSe<sub>4</sub>-Ringen je eine kurze und eine längere W–Se-Bindung vorhanden sind (W–Se(4): 244,1(2) pm und W–Se(8): 244,4(2) pm bzw. W–Se(1): 257,0(2) und W–Se(5): 252,9(2) pm). Vergleichbare Werte für die W–Se-Einfachbindungslängen finden sich in den Wolframselenid-Anionen  $[(\eta^2\text{-Se}_2)\text{W}(=\text{Se})(\mu\text{-Se})_2\text{W}(=\text{Se})(\eta^2\text{-Se}_3)]^{2-}$  (239,5(3) bis 254,6(3) pm),  $[(\eta^2\text{-Se}_2)\text{W}(=\text{Se})(\mu\text{-Se})_2\text{W}(=\text{Se})(\eta^2\text{-Se}_4)]^{2-}$  (240,1(3) bis 255,6(3) pm) und  $[(\eta^2\text{-Se}_3)\text{W}(=\text{Se})(\mu\text{-Se})_2\text{W}(=\text{Se})(\eta^2\text{-Se}_3)]^{2-}$  (240,0(3) bis 256,1(4) pm)<sup>[53]</sup>. Im Anion  $[\text{cpMo}(\text{Se}_4)_2]^-$  tritt eine ähnliche Asymmetrie auf, die allerdings weniger stark ausgeprägt ist (Mo–Se: 246,3(1) und 247,4(1) bzw. 253,3(1) und 254,2(1) pm)<sup>[61]</sup>. Die Geometrie des Anions  $[\text{W}(=\text{S})(\text{Se}_4)_4]^{2-}$  zeigt dagegen kaum Abweichungen in der Symmetrie der beiden WSe<sub>4</sub>-Ringe (W–Se: 243,5(1), 247,7(1), 248,7(1) und 248,8(1) pm)<sup>[59]</sup>.

Die beiden Bißwinkel der Chelatliganden sind mit 87,29(8)° (Se(1)–W–Se(5)) und 90,09(8)° (Se(5)–W–Se(8)) deutlich größer als die Interchelatlwinkel 71,67(8)° (Se(1)–W–Se(8)) und 74,33(8)° (Se(4)–W–Se(5)).

Die endozyklischen Bindungswinkel an den W-gebundenen Se-Atomen sind größer als die Se-Se-Se-Bindungswinkel, wobei dieser Unterschied in Ring 2 (114,03(9) und 114,46(11) bzw. 96,16(10) und 96,95(13)°) wesentlich stärker ausgeprägt ist als in Ring 1 (101,82(9) und 103,89(10) bzw. 97,73(12) und 99,45(11)°).

Die Se-Se-Bindungslängen liegen im Bereich 230,0(4) bis 244,7(3) pm. Dabei sind die Bindungen zwischen den  $\beta$ -Se-Atomen mit 230,0(4) und 232,5(3) pm deutlich kürzer als die Se-Se-Bindungen in den WSe<sub>2</sub>-Einheiten mit Werten zwischen 237,8(3) und 244,7(3) pm. In der Struktur von **8** ist im Gegensatz dazu die zentrale Se-Se-Bindung (236,7(2) pm) länger als die W-gebundenen Se<sub>2</sub>-Einheiten (232,1(2) und 232,2(2) pm). Ähnliche Werte für Se-Se-Bindungslängen wurden außerdem in den Strukturen der Anionen [cpMo(Se<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> (231,0 bis 241,9 pm), [W(=S)(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> (230,0(2) bis 251,4(2) pm), [Mo(=O)(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> [59] (230,3(2) bis 244,6(2) pm) und [Mo(=Se)(Se<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2−</sup> [62] (229,1(5) bis 246,1(5) pm) ermittelt.

**Tabelle 3.7.: Ausgewählte Bindungslängen und zwischenionische Kontakte von 10 [pm].**

W-cp (Zentrum)	203.2(9)	K...O(2)	277.4(14)
W-Se(1)	257.0(2)	K...O(6)	279.2(14)
W-Se(4)	244.1(2)	K...O(4)	284.2(15)
W-Se(5)	252.9(2)	K...O(1)	284.3(14)
W-Se(8)	244.4(2)	K...O(5)	293.3(16)
Se(1)-Se(2)	237.8(3)	K...O(3)	293.9(14)
Se(2)-Se(3)	232.5(3)		
Se(3)-Se(4)	244.7(3)		
Se(5)-Se(6)	238.6(4)	K...Se(1)	345.7(5)
Se(6)-Se(7)	230.0(4)	K...Se(3)	352.7(5)
Se(7)-Se(8)	244.2(3)	Se(1)...Se(2)#1	351.4(3)
		Se(2)...Se(7)#2	345.5(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1: -x, 2-y, 1-z; #2: x, 1+y, z

**Tabelle 3.8.: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von [°] 10.**

Se(4)–W–Se(8)	124.74(8)	Se(3)–Se(2)–Se(1)	96.16(10)
Se(4)–W–Se(5)	74.33(8)	Se(2)–Se(3)–Se(4)	99.45(11)
Se(8)–W–Se(5)	90.09(8)	W–Se(4)–Se(3)	114.03(9)
Se(4)–W–Se(1)	87.29(8)	Se(6)–Se(5)–W	103.89(10)
Se(8)–W–Se(1)	71.67(8)	Se(7)–Se(6)–Se(5)	96.95(13)
Se(5)–W–Se(1)	140.21(8)	Se(6)–Se(7)–Se(8)	97.73(12)
Se(2)–Se(1)–W	101.82(9)	Se(7)–Se(8)–W	114.46(11)
W–Se(1)–Se(2)–Se(3)	65.60(12)		
Se(1)–Se(2)–Se(3)–Se(4)	–43.10(13)		
Se(2)–Se(3)–Se(4)–W	9.73(14)		
Se(3)–Se(4)–W–Se(1)	25.73(11)		
Se(4)–W–Se(1)–Se(2)	–53.46(10)		
W–Se(5)–Se(6)–Se(7)	63.12(12)		
Se(5)–Se(6)–Se(7)–Se(8)	–48.51(12)		
Se(6)–Se(7)–Se(8)–W	23.19(15)		
Se(7)–Se(8)–W–Se(5)	12.28(12)		
Se(8)–W–Se(5)–Se(6)	–43.48(12)		

## **4. Darstellung neuer P–Se–Verbindungen durch Umsetzung von Mono– und Dihalogenphosphinen mit Pyridin–2–selenolaten**

### **4.1. Einführung und Motivation**

2,2'–Bispyridyldiselenid ( $\text{Py}_2\text{Se}_2$  / **15**) bzw. das durch reduktive Spaltung erhaltene Pyridin–2–selenolat–Anion  $[\text{Py}–2–\text{Se}]^-$  sind als Liganden interessant, da sie sowohl den harten Stickstoff als auch das weiche Selen als mögliche Donoratome besitzen. Dadurch sind Stickstoff–, Selen– und gemischt gebundene Komplexe möglich. Alle drei Möglichkeiten wurden bereits realisiert (Abb. 4.1.)<sup>[19, 63–69]</sup>.

Ein Teil der Übergangsmetallkomplexe, die entweder das gesamte 2,2'– $\text{Py}_2\text{Se}_2$ –Molekül oder das Anion  $[\text{Py}–2–\text{Se}]^-$  als Chelatliganden enthalten, wurde erstmals in unserem Arbeitskreis dargestellt. Nur wenige weitere Komplexe, bei denen das Anion  $[\text{Py}–2–\text{Se}]^-$  an Nebengruppenmetalle oder auch an die Hauptgruppenmetalle Lithium, Indium oder Zinn komplexiert ist, sind literaturbekannt. Abb. 4.1. zeigt einige Beispiele aus unserem Arbeitskreis und aus der Literatur.

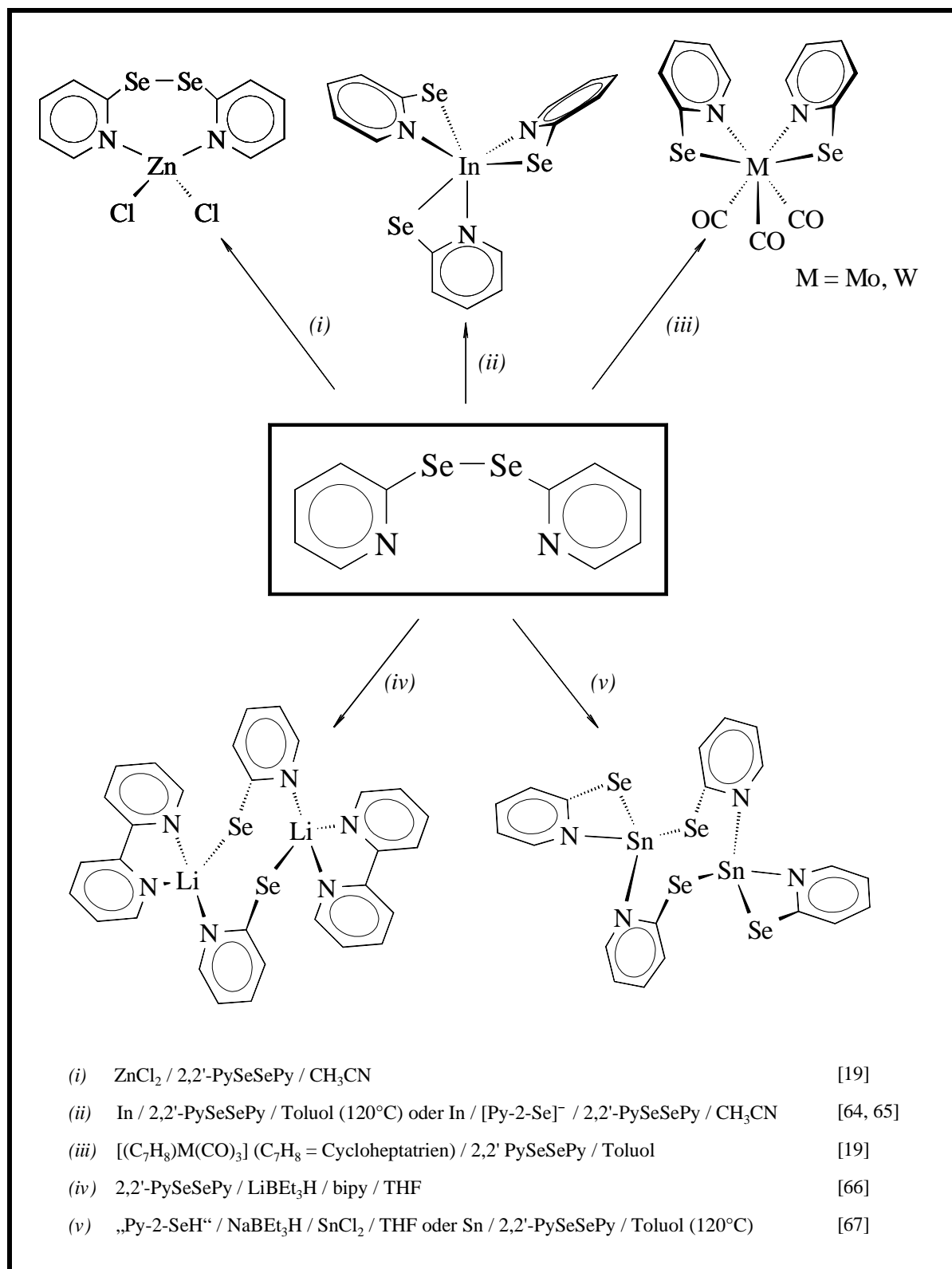


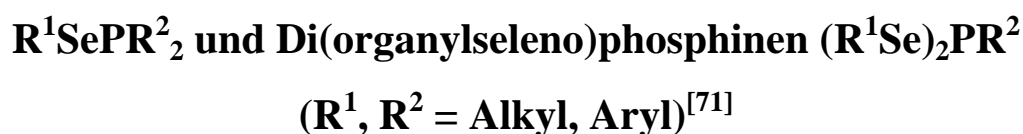
Abb. 4.1.: Ausgewählte Beispiele für Pyridin–2–selenolato–Komplexe.



Ziel in diesem Teil der Arbeit war es, das 2–PySe–Fragment auch an Phosphor zu binden. Die resultierenden P–Se–Verbindungen sind aus verschiedenen Gesichtspunkten interessant:

- Eine Suche in der *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup> ergab nur wenige Strukturen mit P–Se–C– und nur eine einzige Struktur mit ( $\lambda^3\sigma^3$ –P)–Se–C–Fragment [P(SePh)<sub>3</sub>]<sup>[23]</sup>.
- Die Einführung des Phosphors als weiteres Donoratom neben Stickstoff und Selen ergibt im Falle der  $\lambda^3\sigma^3$ –Phosphorverbindungen neue mehrzählige Liganden. Die Donoratome haben nach dem *HSAB*–Konzept verschiedene Eigenschaften, so daß eine interessante Komplexchemie abgeleitet werden kann.
- Trotz einiger literaturbekannter Verbindungen mit P–Se–C–Fragment sind <sup>77</sup>Se–NMR–Daten äußerst rar<sup>[70]</sup>.

## 4.2. Darstellungsmöglichkeiten von Organylselenophosphinen



In der Literatur sind nur wenige Synthesen von Organylselenophosphinen  $R^1SePR^2_2$  und Di(organylseleno)phosphinen  $(R^1Se)_2PR^2$  ( $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ), die zu definierten Produkten führen, beschrieben.

Das liegt einerseits an der geringen Stabilität der dargestellten Produkte. So sind sämtliche Verbindungen äußerst oxidationsempfindlich, oft entsteht das entsprechende Phosphinoxid als Nebenprodukt. Daneben treten Umlagerungsreaktionen auf; es bildet sich z.B. im Unterschied zu der entsprechenden Thioverbindung bei der Salzeliminierungsreaktion von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  mit  $\text{NaSePh}$  auch bei niedrigen Temperaturen (unter  $-10^\circ\text{C}$ ) schon quantitativ  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$  <sup>[72]</sup>.

Andererseits ergeben sich häufig bei der Aufarbeitung der Produktgemische Probleme; durch die Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen ist eine säulenchromatographische Trennung erschwert. In einigen Fällen ist eine Reinigung durch Destillation möglich,

Voraussetzung ist die entsprechende thermische Stabilität. Oft fallen die P–Se–Spezies jedoch in Form von schwer zu destillierenden Ölen an.

Im folgenden sind die wichtigsten Synthesen zur Darstellung von  $R^1\text{SePR}^2_2$  und  $(R^1\text{Se})_2\text{PR}^2$  ( $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) kurz mit Beispielen aufgelistet:

*a) Reaktion von Selenolaten mit Halogenphosphinen*



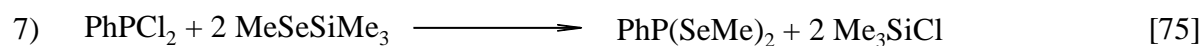
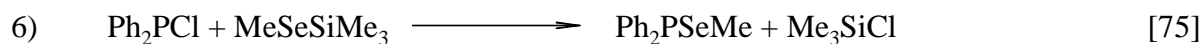
*b) Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PMgBr}$  mit  $\text{PhSeBr}$  oder  $\text{PhSeSePh}$*



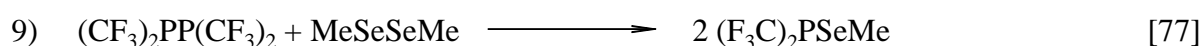
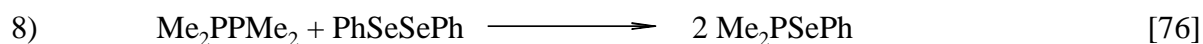
*c) Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  mit  $\text{PhSeH}$  unter Einsatz der Hilfsbase  $\text{Et}_3\text{N}$*

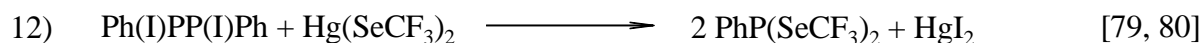
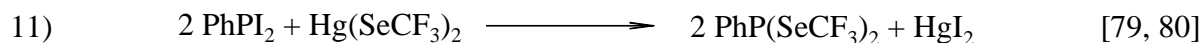
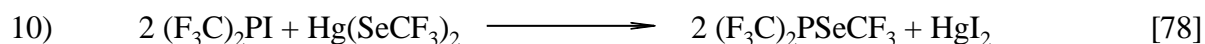


*d) Umsetzung von  $\text{MeSeSiMe}_3$  mit Chlorphosphinen*



*e) Dismutationsreaktionen von Diseleniden mit Diphosphinen*



f) Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit Iodphosphinen

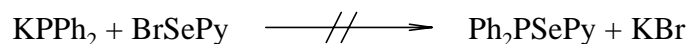
In dieser Arbeit wurde versucht, die Produkte  $\text{R}_2\text{P}(2\text{-SePy})$  bzw.  $\text{RP}(2\text{-SePy})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{tertBu}$ ) nach Reaktionsweg *a*, *b*, oder *c* (in abgewandelter Form) darzustellen. Dabei waren nur Reaktionen nach *a* erfolgreich.

*Darstellung nach a:*

Die Darstellung der Produkte durch Salzeleminierungsreaktionen nach Reaktionsweg *a* schien besonders erfolgversprechend, da die erforderlichen Pyridin–Selenolate durch reduktive Spaltung der Se–Se–Bindung im 2,2′ Bispyridyldiselenid (**15**) zugänglich sein sollten. Um Nebenreaktionen und die damit verbundenen Trennprobleme zu vermeiden, mußte allerdings ein Pyridin–2–Selenolat gefunden werden, das isolierbar und relativ unempfindlich gegenüber Oxidation und Hydrolyse ist. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen. Die Darstellungen der Produkte  $\text{R}_2\text{P}(2\text{-SePy})$  bzw.  $\text{RP}(2\text{-SePy})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{tertBu}$ ) werden ausführlich in Kap. 4.6., die des erforderlichen Pyridinselenolates in Kap. 4.4. diskutiert.

*Modifizierter Versuch der Darstellung nach b (Verwendung von  $\text{KPPH}_2$  statt  $\text{Ph}_2\text{PMgBr}$ ):*

Die Umsetzung von  $\text{KPPH}_2$  (0,5M in THF) mit  $\text{BrSePy}$  führte zu einer Vielzahl nicht identifizierbarer Produkte (Nachweis durch  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektrum der Reaktionslösung), die nicht voneinander getrennt werden konnten:

*Versuch der Darstellung nach c:*

Zur Darstellung des benötigten Pyridin–2–selenols ( $\text{Py-2-SeH}$ ) (**11**) stehen zwei Literaturmethoden zur Verfügung<sup>[19, 81]</sup>. Der Versuch der Darstellung nach [19] führte zu Produktgemischen, die **11** nur in geringen Mengen enthielten. Hauptprodukt war das

tautomere Pyridin–2–selon (HPy–2–Se) (**12**) (Kap. 4.3.). Der Versuch der Darstellung nach [81] war im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich und führte zu Produktgemischen, die hauptsächlich aus Verbindungen bestanden, in denen der Pyridin–Stickstoff protoniert war.

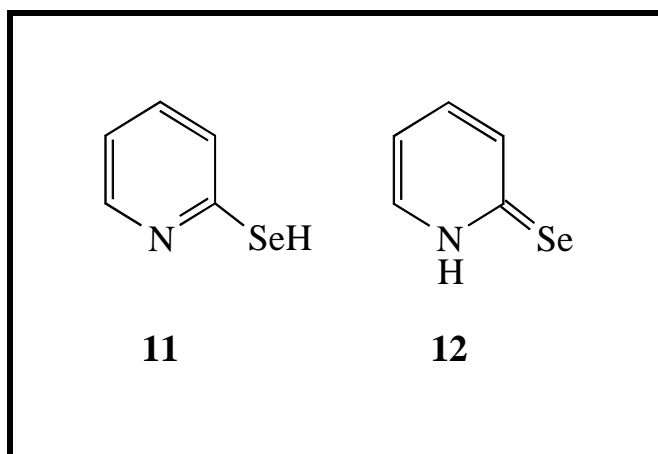
Die Darstellung nach Reaktionsweg *d* wurde nicht versucht. Das Edukt PySeSiR<sub>3</sub> hätte durch Umsetzung von **11** (Darstellung in akzeptablen Ausbeuten war im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduzierbar, siehe unter *c* und Kap. 4.3.) oder eines Pyridin–2–selenolates mit R<sub>3</sub>SiCl dargestellt werden müssen. Da aber die direkte Umsetzung geeigneter Pyridin–2–selenolate zu den gewünschten Verbindungen führte (Kap. 4.6.), wurde darauf verzichtet.

Reaktionsweg *e* schien wenig erfolgversprechend, da die erwarteten Produktgemische nur sehr schwer zu trennen gewesen wären.

### 4.3. Darstellung und Tautomerie von Pyridin–2–selenol (Py–2–SeH / **11**) und Pyridin–2–selon (HPy–2–Se / **12**)

Für die geplanten Synthesen von Organylselenophosphinen R<sup>1</sup>SePR<sub>2</sub><sup>2</sup> und Di(organylseleno)phosphinen (R<sup>1</sup>Se)<sub>2</sub>PR<sup>2</sup> nach Reaktionsweg *c* (Kap. 4.2.) wurde als Edukt das Pyridin–2–selenol (**11**) benötigt. Dieses entstand durch Variation des Syntheseweges von *Mautner*<sup>[82]</sup> zur Darstellung von Pyridin–2–selon (HPy–2–Se / **12**) in einer früheren Arbeit unseres Arbeitskreises<sup>[19]</sup> in praktisch quantitativer Ausbeute. Versuche die Darstellung von **11** im Rahmen dieser Arbeit zu reproduzieren, führten zu Produktgemischen, die **11** nur in geringen Mengen enthielten. Hauptprodukt war wie bei *Mautner* das Selon–Tautomer **12** (Abb. 4.2.).

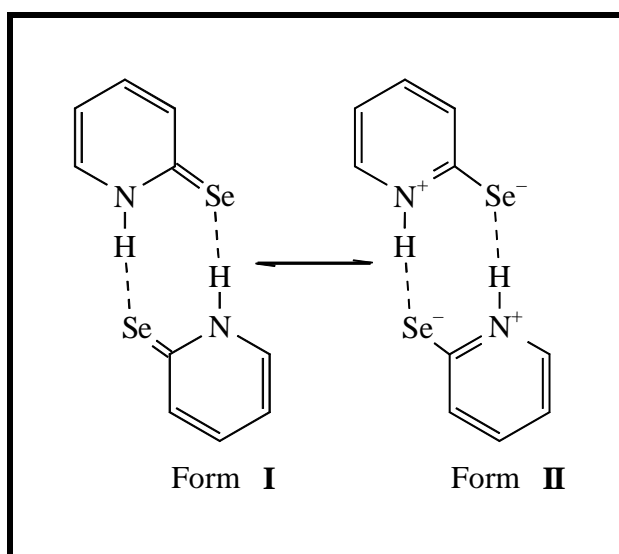
Beide Reaktionsprodukte sind durch ihre unterschiedlichen Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln voneinander trennbar. Auch nach mehreren Tagen stellt sich in Lösungen von **12** in Wasser oder organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität kein mit den konventionellen analytischen Methoden nachweisbares Gleichgewicht mit **11** ein.

Abb. 4.2.: Pyridin-2-selenol (**11**) und Pyridin-2-selon (**12**).

Neben der besprochenen Selenol–Selon–Tautomerie sind von **12** theoretisch zwei mesomere Grenzstrukturen möglich (Abb. 4.3.). Diese wurden erstmalig von *Mautner*<sup>[83]</sup> als Ergebnis von Messungen der Dipolmomente von **12** und *N*-Methylpyridin-2-selon (sowie der S- und O-Analoga) in Benzol postuliert (Tab. 4.1.). Der dabei gemessene große Unterschied (bei den Se-Verbindungen ist er am größten) wurde von den Autoren auf den verstärkten Anteil der ionischen Form **II** (Abb. 4.3.) an der Struktur von **12** zurückgeführt.

Zusätzlich ergab die Messung der Molmasse von **12** in konzentrierter Benzollösung, daß Dimere vorliegen<sup>[82]</sup>.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Analytik von **12** bestätigt die Ergebnisse von *Mautner* (Kap. 4.5.).

Abb. 4.3. Mesomere Grenzstrukturen von **12** nach *Mautner*<sup>[82, 83]</sup>.

Tab. 4.1.: Dipolmoment ausgewählter Verbindungen nach *Mautner*<sup>[83]</sup>.

Verbindung		Dipolmoment [Debye] (in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> bei 30°C)
H <sub>3</sub> C–NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> X	X = O	1,73
	X = S	2,78
	X = Se	2,87
HNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> X (Dimer)	X = O	4,04
	X = S	5,26
	X = Se	5,73

Für das Pyridin–2–selenolat–Anion (vgl. Kap. 4.4. und 4.5.) lassen sich entsprechende mesomere Grenzstrukturen (als Monomere) formulieren (Abb. 4.4.). Ihre Anteile an der Gesamtstruktur konnten im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls nachgewiesen werden (Kap. 4.5.).

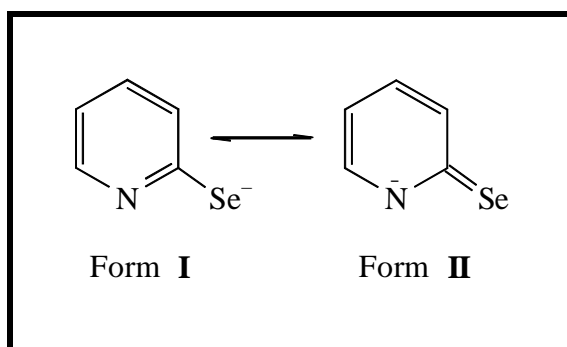


Abb. 4.4.: Mesomere Grenzstrukturen des Pyridin–2–selenolat–Anions.

#### 4.4. Darstellung der Pyridin–2–selenolate

##### $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{2-SePy}]^-$ (**16**) und $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$ (**17**)

Für die erfolgreiche Darstellung der Organylselenophosphine  $\text{R}^1\text{SePR}^2_2$  und Di(organylseleno)phosphine  $(\text{R}^1\text{Se})_2\text{PR}^2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl} / \text{Aryl}$ ) nach Route *a* (Kap. 4.2.) war es notwendig, eine Synthese von Pyridin–2–selenolaten zu etablieren.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Pyridin–2–selenolate diene das 2,2′–Bispyridyldiselenid (**15**). Gute Ausbeuten von **15** werden durch Oxidation des bei der Herstellung von **11** bzw. **12** anfallenden nicht umkristallisierten Rohproduktes mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten<sup>[19, 82]</sup>.

Prinzipiell lassen sich die Pyridin–2–selenolate durch Spaltung von **15** mit starken Reduktionsmitteln darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Reduktionen durchgeführt:

##### *1.) Umsetzung mit Natrium:*

**15** läßt sich nur mit einem großen Überschuß an fein verteiltem Natrium (Natriumsand) in refluxierendem THF vollständig spalten. Das nicht umgesetzte Natrium konnte aber nicht von dem ausgefallenen  $\text{NaSePy}$  abgetrennt werden. Die Trennprobleme ergeben sich auch, wenn **15** im Überschuß eingesetzt wird: bei 1,5–fachem Überschuß ist nach dreistündigem Refluxieren der Reaktionslösung noch immer Na im Reaktionsansatz vorhanden.

## 2.) Umsetzung mit NaH:

Bei Einsatz eines Überschusses NaH wird **15** vollständig gespalten. Das nicht umgesetzte NaH kann von dem anfallenden ungelösten NaSePy allerdings nicht abgetrennt werden.

Setzt man NaH äquimolar ein, entstehen Nebenprodukte: Bei mehreren Umsetzungen des entstandenen Spaltungsproduktes mit Ph<sub>2</sub>PCl *in situ* (Abb. 4.5.) entstanden immer neben dem gewünschten Produkt Ph<sub>2</sub>P(2–SePy) (**18**) eine Reihe von Nebenprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung (zwischen 2 und 4 Signale nicht identifizierbarer Substanzen im <sup>31</sup>P–NMR–Spektrum der Reaktionslösung). Versuche, das Produkt aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, waren erfolglos.

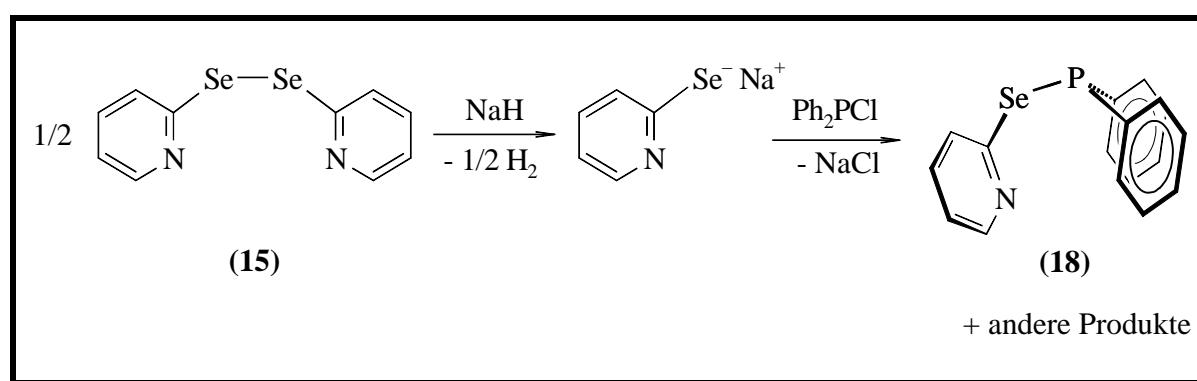


Abb. 4.5.: Umsetzung von 2,2'–Py<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (**15**) / NaH mit Ph<sub>2</sub>PCl.

3.) Umsetzung mit LiBEt<sub>3</sub>H oder NaBEt<sub>3</sub>H

Nach Brennan<sup>[66]</sup> kann man **15** mit LiBEt<sub>3</sub>H in THF (*Superhydrid*<sup>®</sup>) spalten. Die Lösung soll sich dabei entfärben. Bei im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von **15** mit LiBEt<sub>3</sub>H oder auch NaBEt<sub>3</sub>H konnte das 2,2'–Py<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> zwar gespalten werden (starke H<sub>2</sub>–Gas–Entwicklung), die Reaktionslösung entfärbte sich aber selbst bei Verwendung eines Überschusses an MBEt<sub>3</sub>H nicht.

Bei der Umsetzung von NaBEt<sub>3</sub>H mit **15** in THF entsteht nicht wie bei den Umsetzungen mit Natrium oder NaH eine Suspension von NaSePy, sondern eine klare gelbe Lösung, was auf eine Adduktbildung des stark nucleophilen Pyridin–2–selenolat–Anions mit der *Lewis*–Säure BEt<sub>3</sub> hindeutet.

Mehrfache Umsetzungen der Reaktionslösung *in situ* mit Ph<sub>2</sub>PCl führten zu verschiedenen Produktgemischen nicht identifizierbarer Zusammensetzung (Reaktionskontrolle mit <sup>31</sup>P–NMR–Spektroskopie). Dies ist einerseits auf die Ausbildung von *Lewis*–Säure–Base–



Addukten mit dem  $\text{BEt}_3$ , andererseits auf die Konzentration des *Superhydrides* zurückzuführen: Käufliche 1,0 M *Superhydrid*-Lösungen in THF sind meistens überkonzentriert bzw. die Konzentrationen der Lösungen in den handelsüblichen 100 ml-Flaschen sind auch unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $-30^\circ\text{C}$  nur kurze Zeit konstant.

Das von Brennan<sup>[66]</sup> als analysenreiner Feststoff in guten Ausbeuten isolierte  $[\{\text{Li}(\text{bipy})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Se}-2)\}_2]$  wurde nicht als Edukt eingesetzt, da die Präsenz des Bipyridins eine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes zusätzlich erschwert hätte. Außerdem wäre eine gezielte Stabilisierung von Reaktionsprodukten durch Darstellung von Übergangsmetallkomplexen *in situ* nur schwer möglich.

#### 4. Umsetzung mit $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ (*K-selectride*®)

Setzt man statt  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  oder  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  das ebenfalls als 1,0 M Lösung in THF käufliche  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  (*K-selectride*®) ein, wird **15** sofort unter starker Gasentwicklung gespalten, wobei  $\text{K}(2\text{-SePy})$  als hellgelber bis hellbrauner Feststoff entsteht (Abb. 4.6.)

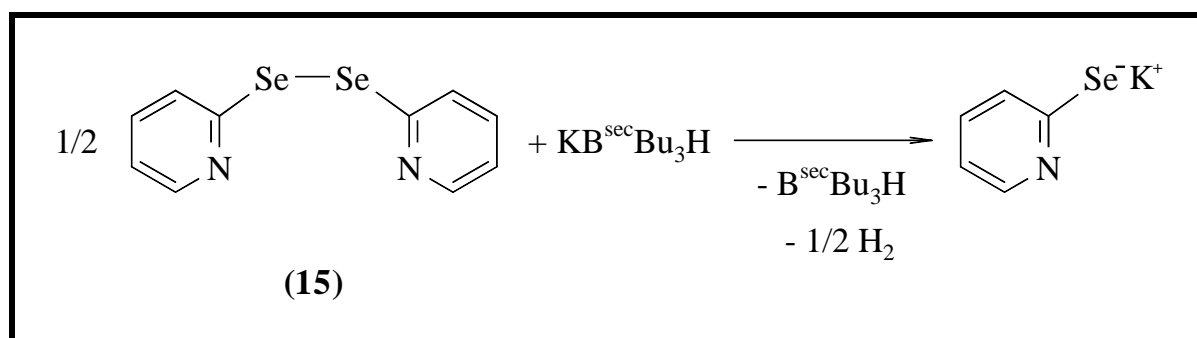


Abb. 4.6.: Reduktive Spaltung der Se–Se–Bindung in 2,2'-Py<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (**15**) mit  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ .

Durch den +I-Effekt der <sup>sec</sup>Butylgruppen des entstehenden Borans wird seine *Lewis*-Acidität so herabgesetzt, daß es offenbar keine Addukte mit dem Selenolat-Anion bildet.

Das  $\text{K}(2\text{-SePy})$  als isolierter Feststoff ist durch seine hohe Oxidationsempfindlichkeit für die weitere Syntheseplanung ungeeignet. Folgereaktionen können allerdings *in situ* als Eintopfreaktionen durchgeführt werden. Da aber die Konzentrationen der eingesetzten  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ -Lösungen wie die von  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  und  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  (siehe unter 3.) schwanken bzw. nicht genau zu bestimmen sind, können Produktgemische erhalten werden. Umsetzungen von  $\text{K}(2\text{-SePy})$  *in situ* sind daher nur sinnvoll, wenn das Zielprodukt aus dem Produktgemisch sauber abgetrennt werden kann. Da sich aber die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Organylselenophosphine und Di(organylseleno)phosphine weder säulenchromatographisch

noch durch Kristallisation oder Extraktion aus den Reaktionsgemischen abtrennen lassen, ist die Eintopfreaktion von  $\text{K}(2\text{-SePy})$  mit Halogenphosphinen zur Darstellung und Isolierung dieser Produkte ungeeignet.

Ein Vorteil des  $\text{K}(2\text{-SePy})$  gegenüber dem isolierbaren  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**17** / siehe unten) ist die stärkere Nucleophilie des Aniones. So reagiert  $\text{K}(2\text{-SePy})$  im Gegensatz zu **17** bei milden Bedingungen (Raumtemperatur) mit  $\text{tert-BuPCl}_2$  zu  $\text{tert-BuP}(2\text{-SePy})_2$  (**20**), das aus der Reaktionslösung zwar nicht isolierbar ist, aber *in situ* weiter umgesetzt werden kann.

Um in den folgenden Synthesen dieser Arbeit mit äquimolaren Ansätzen arbeiten zu können, war es nun wichtig, aus dem  $\text{K}(2\text{-SePy})$  ein isolierbares sauberes und relativ stabiles Pyridin–2–selenolat durch Einführung eines geeigneten Kations darzustellen.

Eine Möglichkeit dies zu erreichen, besteht in der Komplexierung des Kalium–Kations mit einem Kronen–Ether (z.B. 18–Krone–6) (Abb. 4.7.).

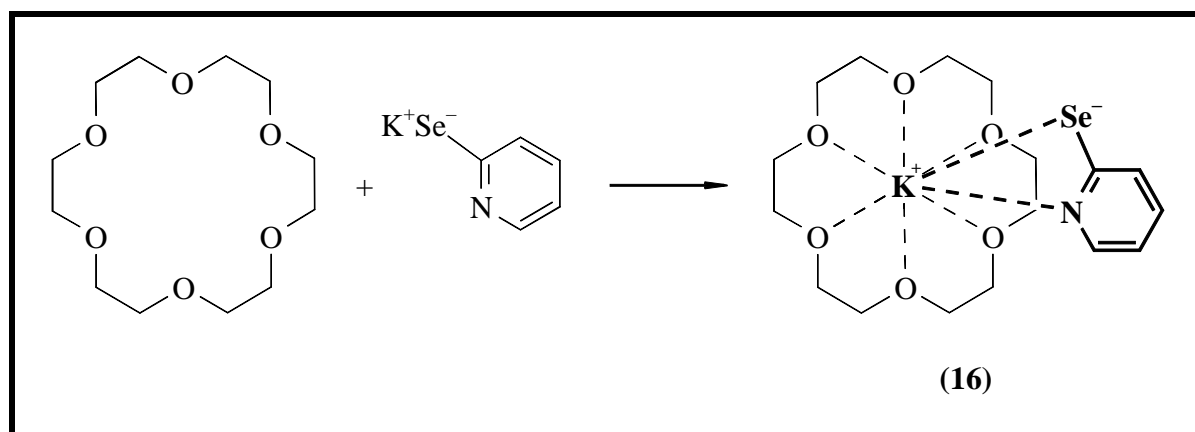


Abb. 4.7.: Darstellung von  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**16**).

Durch Überschichten einer Ethanollösung von **16** mit Diethylether entstanden farblose prismenförmige Einkristalle von **16**. Allerdings war die Ausbeute an kristallinem Produkt mit 15% sehr unbefriedigend. Weiteres Produkt fiel als hellgelb/grünes Öl an. Mehrfache Versuche dieses umzukristallisieren, waren nicht erfolgreich.

Eine andere Möglichkeit, Pyridin–2–selenolate darzustellen, ist die Umsetzung von  $\text{K}(2\text{-SePy})$  mit Ammoniumhalogeniden. Als besonders geeignet (siehe unten) erwies sich  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Br}]^-$  (Abb. 4.8.).

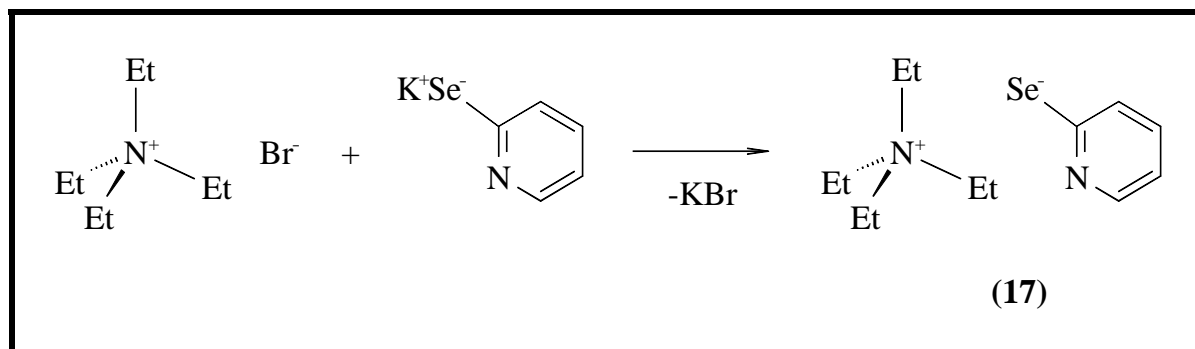


Abb. 4.8.: Darstellung von  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**17**).

Da **17** in Aceton löslich ist, kann das KBr aus einer Acetonlösung abfiltriert werden. Mit Diethylether als Fällungsmittel entsteht **17** analysenrein in guten Ausbeuten als hellgelbes Pulver.

Als Feststoff und in Lösung ist **17** im Vergleich mit anderen Selenolaten relativ stabil. So kann es unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre monatelang bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt und sogar an der Luft abgewogen werden.

Ein besonderer Vorteil des  $\text{Et}_4\text{N}$ -Kations im Vergleich mit anderen Kationen ist die schlechte Löslichkeit seiner Salze in THF. Dadurch steht für die Extraktion von Reaktionsprodukten ein relativ polares Lösungsmittel zur Verfügung, in dem die entstehenden  $\text{Et}_4\text{N}$ -Halogenide praktisch nicht löslich sind.

## 4.5. Analytik von Py–2–SeH (**11**), HPy–2–Se (**12**), [(18–Krone–6)K]<sup>+</sup>[2–SePy]<sup>–</sup> (**16**) und [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[2–SePy]<sup>–</sup> (**17**)

### 4.5.1. Analytik von **11** und Bildung des Hydrochlorides

#### [HPy–2–SeH]<sup>+</sup>[Cl]<sup>–</sup> (**13**)

Das <sup>1</sup>H–NMR–Spektrum von **11** stimmt mit den Literaturwerten<sup>[19, 81]</sup> überein. Das Signal für das Se–gebundene Proton ( $\delta = 8,53$  ppm / Lit.:  $8,41$  ppm<sup>[81]</sup> und  $9,95$  ppm<sup>[19]</sup>) ist aber im Vergleich mit denen anderer Selenole außergewöhnlich weit zu tiefem Feld verschoben (PhSeH:  $\delta = 1,36$  ppm<sup>[84]</sup> / 2,4,6–(F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>PhSeH:  $\delta = 2,36$  ppm<sup>[85]</sup> / **13**:  $\delta = 4,96$ ).

Beim Versuch der Darstellung von Ph<sub>2</sub>P(2–SePy) (**18**) durch Umsetzung von **11** mit Ph<sub>2</sub>PCl in THF entstand unerwartet **13** in 60%–iger Ausbeute, die Herkunft des zusätzlichen Protons ist unbekannt (Abb. 4.9.).

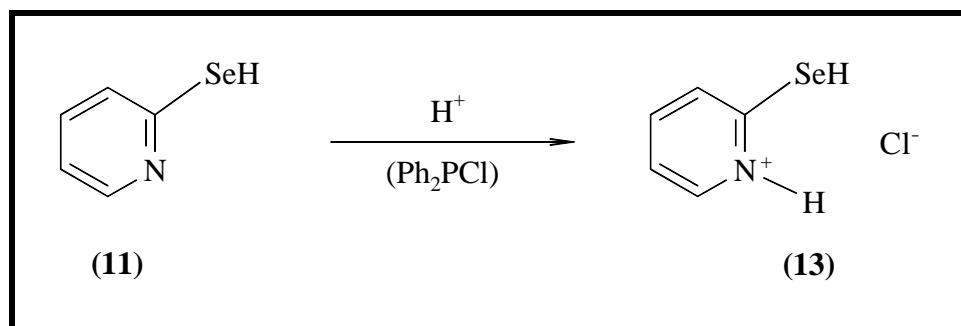


Abb. 4.9.: Bildung von [HPy–2–SeH]<sup>+</sup>[Cl]<sup>–</sup> (**13**) durch Umsetzung von **11** mit Ph<sub>2</sub>PCl.

**13** wurde <sup>1</sup>H–NMR–spektroskopisch nachgewiesen. Die Signale der Se– und N–gebundenen Protonen sind eindeutig zuzuordnen.

Die chemische Verschiebung des Se–gebundenen Protons von **13** ( $4,96$  ppm) ist im Vergleich mit den entsprechenden Resonanzen in den <sup>1</sup>H–NMR–Spektren anderer Selenole, ausgenommen des entsprechenden Signals im Spektrum von **11**, tieffeldverschoben (vergleiche Diskussion des <sup>1</sup>H–NMR–Spektrums von **11** am Beginn dieses Unterkapitels).

Im Gegensatz zu dem sehr breiten Singulett für das Se–gebundene Proton im <sup>1</sup>H–NMR–Spektrum von **11** zeigen sich im Spektrum von **13** <sup>77</sup>Se–Satelliten. Die

$^1\text{J}_{\text{H-Se}}$ -Kopplungskonstante von **13** (14,2 Hz) ist dabei kleiner als die Kopplungskonstanten anderer Se–H–Verbindungen<sup>[70]</sup> [zwischen 65,4 Hz ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) und  $38\pm 1$  Hz ( $^{\text{tert}}\text{BuSeH}$ )<sup>[86, 87]</sup>]. Eine Ausnahme bildet der Komplex  $\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeH}$ , dessen  $^1\text{J}_{\text{H-Se}}$ -Kopplungskonstante 5,3 Hz beträgt<sup>[88]</sup>, was wahrscheinlich auf das an das Selen gebundene elektronenreiche Wolfram–Atom zurückzuführen ist.

Das Resonanzsignal für das Amin–Proton im  $^1\text{H}$ -NMR–Spektrum von **13** (11,93 ppm) ist im Vergleich mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen der wenigen Vergleichsverbindungen (meistens werden in  $^1\text{H}$ -NMR–Spektren von N–protonierten Aromaten nur die chemischen Verschiebungen der Aromatensignale angegeben) hochfeldverschoben (2–Chlorpyridin–hydrochlorid: 14,38 ppm<sup>[89]</sup> / 2,3–Dimethylchinoxalin–tetrafluoroborat: 14,4 ppm und 2,3–(2–Pyridyl)–6,7–dimethylchinoxalin–tetrafluoroborat: 21,3 ppm<sup>[90]</sup>). Ausnahme bildet der Wert für die angegebene chemische Verschiebung des Amin–Protons im  $^1\text{H}$ -NMR–Spektrum von Dibenzo–18–Krone–6–kalium–pyridinium–tetrafluoroborat–tartrat (7,11 ppm)<sup>[91]</sup>.

In Wiederholungsversuchen zur Darstellung von **11** konnte das Produkt nicht sauber isoliert werden. Auf weitere Analytikverfahren mußte daher verzichtet werden.

#### 4.5.2. Kristallstrukturen von **12** und **16**

Einige analytische Ergebnisse in Lösung lassen sich mit Hilfe der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **12** und **16** besser erklären bzw. begründen. Daher werden in diesem Kapitel die Röntgenstrukturen vor den Ergebnissen der anderen Analytikverfahren diskutiert.

#### 4.5.2.1. Kristallstruktur von 12

Einkristalle von **12** entstanden durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30–70°C) in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei – 30°C. **12** kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P–1 in Form gelber Prismen.

Das Stickstoffatom und das Kohlenstoffatom C(2) konnten durch den Vergleich der wR2–Werte für sämtliche Daten von zwei unabhängigen Verfeinerungen, bei denen die Positionen der beiden Atome vertauscht wurden, eindeutig zugeordnet werden (wR2–Werte: 0,1585 und 0,1703). Das Wasserstoffatom am Stickstoff ließ sich frei verfeinern. Die Restelektronendichte am Selen (4 Maxima mit jeweils ca. einem Elektron) ist für Schweratome typisch (bis zu 10% ihrer Elektronenzahl im Abstand von 60 bis 120 pm<sup>[92]</sup>).

Durch Wasserstoffbrücken zwischen den N–Protonen und den Se–Atomen von **12** bilden sich Dimere (Abb. 4.10.).

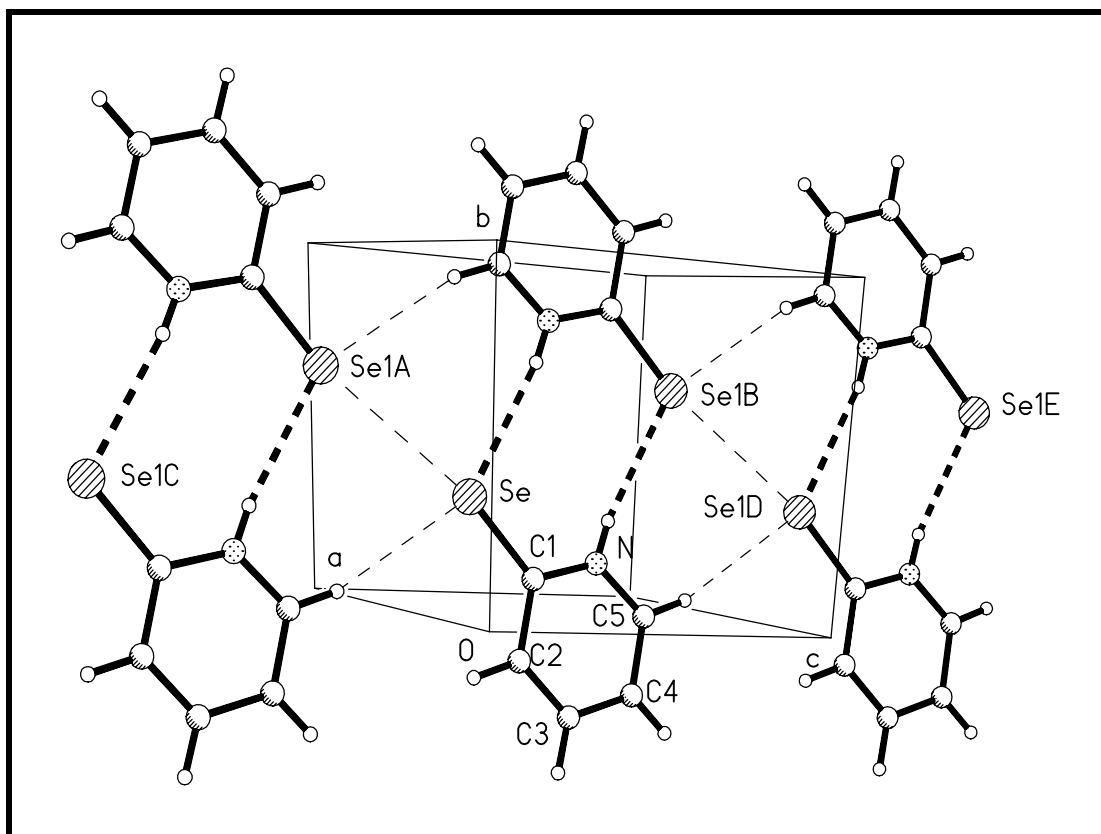


Abb. 4.10. Kristallstruktur von HPy–2–Se (**12**) mit willkürlichen Atomradien, durch

N–H...Se–Wasserstoffbrücken (fett gestrichelt) bilden sich Dimere.

Durch Se...Se–Kontakte (353,9(2) pm / der *van der Waals*–Radius des Se–Atoms beträgt 200 pm<sup>[35]</sup>) und nichtklassische C–H...Se–Wasserstoffbrücken des Atoms H(5) zum Se–Atom eines Nachbarmoleküles liegen planare Bänder der Dimere parallel zur c–Achse vor (Abb. 4.11.).

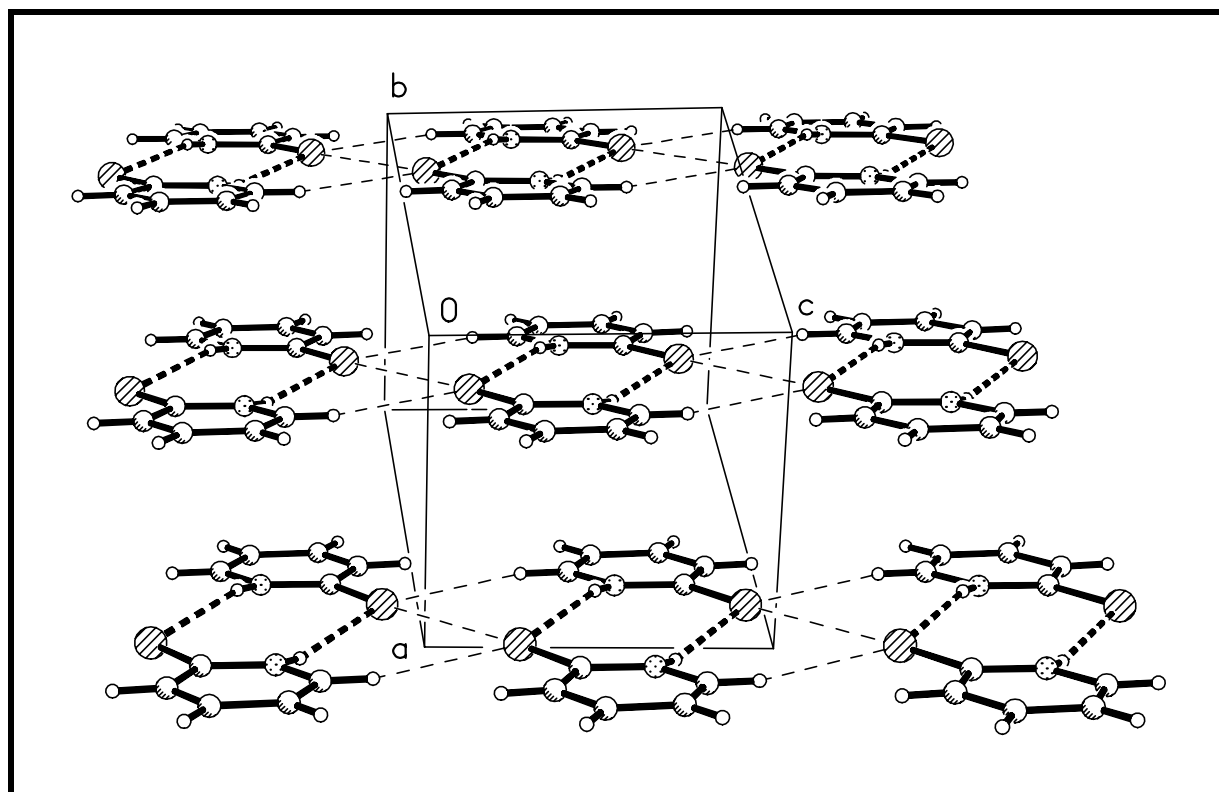


Abb.4.11.: Packungsbild von **12** mit willkürlichen Atomradien, die starken N–H...Se–Wasserstoffbrücken sind fett gestrichelt, die schwachen C–H...Se–Wasserstoffbrücken und die intermolekularen Se...Se–Kontakte dünn gestrichelt dargestellt.

**Tab. 4.2.: Wasserstoffbrückenbindungen und Se...Se–Kontakt in 12 [pm] und [°].**

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5)–H(5)...Se1D	95	294	386.0(8)	163.7
N–H(1)...Se1B	79(11)	260(11)	336.2(6)	164(8)
Se...Se1A	353.9(2)			
<(C(1)–Se...Se1A)	167.7(2)			

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

Se1A = x, y+1, z–1   Se1B = x, y+1, z   Se1C = x, y, z–1   Se1D = x, y, z+1

Se1E = x, y+1, z+1

**Tab.4.3. Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in 12.**

Se–C(1)	184.6(8)	C(2)–C(3)	136.8(12)
N–C(5)	133.8(10)	C(3)–C(4)	137.8(11)
N–C(1)	135.4(10)	C(4)–C(5)	138.6(11)
C(1)–C(2)	140.7(10)		
C(5)–N–C(1)	125.5(7)	C(3)–C(2)–C(1)	121.6(7)
N–C(1)–C(2)	114.7(7)	C(2)–C(3)–C(4)	120.7(7)
N–C(1)–Se	120.5(5)	C(3)–C(4)–C(5)	117.9(7)
C(2)–C(1)–Se	124.8(6)	N–C(5)–C(4)	119.6(7)

Die Positionierung des Protons am N–Atom (und nicht am Se) wird neben der freien Verfeinerung und der Ausrichtung der Moleküle im Kristallgitter mit ihren sekundären Wechselwirkungen auch aus der Molekül– bzw. Ringgeometrie, besonders aus dem großen C(5)–N–C(1)–Winkel (125,5(7)°), ersichtlich. Daß der entsprechende Winkel protonierter



Pyridinringe immer größer und der von nichtprotonierten Pyridinringen immer kleiner als  $120^\circ$  ist, wird seit dem Vergleich der C–N–C–Winkel in den Strukturen von 5–Chlor–2–pyridon ( $124,4(3)^\circ$ )<sup>[93]</sup> und 6–Chlor–2–hydroxypyridin ( $117,1(2)^\circ$ )<sup>[94]</sup> allgemein anerkannt. Weitere Beispiele für die nichtprotonierte Form liefern die Strukturen des Pyridins selbst ( $< \text{C–N–C}$  der 4 unabhängigen Moleküle zwischen  $116,4^\circ$  und  $116,8^\circ$ )<sup>[95]</sup> sowie die Strukturen von 2,2'–PySeSePy ( $117,0(6)^\circ / 116,1(5)^\circ$ )<sup>[19]</sup> und Py–2–Se–*p*–CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>–2–SePy ( $116,3(3)^\circ / 116,5(3)^\circ$ )<sup>[96]</sup>. Ein weiteres Beispiel für die protonierte Form des Pyridinringes ist das erstmals von *Penfold*<sup>[97]</sup> durch Röntgenstrukturanalyse und später durch *Ohms*<sup>[60]</sup> auch durch Neutronenbeugungsanalyse charakterisierte Pyridin–2–thion. Das N–Proton wurde durch beide Meßmethoden eindeutig lokalisiert. Der ermittelte C–N–C–Winkel beträgt jeweils  $124,6(1)^\circ$ .

Durch das protonierte N–Atom und der dadurch hervorgerufenen Vergrößerung des C(5)–N–C(1)–Winkels kommt es in der Ringgeometrie von **12** zu deutlichen Abweichungen von der idealen Sechseckstruktur des Benzols. Dabei wird die Abweichung des C(5)–N–C(1)–Winkels gegenüber  $120^\circ$  praktisch ausschließlich durch den kleineren N–C(1)–C(2)–Winkel ( $114,7(7)^\circ$ ) kompensiert. Die anderen Ringwinkel von **12** liegen mit Werten zwischen  $117,9(6)^\circ$  und  $121,6(7)^\circ$  in der Nähe des idealen  $120^\circ$ –Winkels.

Die Summe der Bindungswinkel an C(1) beträgt genau  $360^\circ$ . Allerdings verteilt sich die Differenz von  $5,3^\circ$  zwischen  $120^\circ$  und dem kleinen N–C(1)–C(2)–Winkel nicht gleichmäßig auf die Winkel Se–C(1)–C(2) ( $124,8(6)^\circ$ ) und Se–C(1)–N ( $120,5(5)^\circ$ ). Dies ist auf die Wasserstoffbrückenbindung des Se–Atoms zum N–Proton des anderen Moleküles zurückzuführen. Die Abweichungen der Ringwinkel in der Struktur von Pyridin–2–thion<sup>[97,98]</sup> zu  $120^\circ$  sind etwas kleiner als in der Struktur von **12** (Tab. 4.4.).

Mit Ausnahme des N–C(1)–C(2)–Winkels ( $115,7(4)^\circ$ ) weichen in der Struktur von *N*–Methylpyridin–2–selon<sup>[99]</sup> die Ringwinkel weniger von  $120^\circ$  ab (Tab. 4.4.). Die durch den +I–Effekt der Methylgruppe hervorgerufene Vergrößerung der Elektronendichte am N–Atom hat einen kleineren Winkel C(5)–N–C(1) zur Folge, er beträgt nur  $121,9(4)^\circ$ . Da hier keine Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, sind die Winkel Se–C(1)–C(2) und Se–C(1)–N im Gegensatz zu den entsprechenden Winkeln in **12** und Pyridin–2–thion ähnlich groß.

Tab. 4.4.: Ausgewählte Bindungswinkel[°] in **12** und vergleichbaren Verbindungen.

Bindungswinkel	<b>12</b>	Pyridin–2– thion <sup>[97 / 98] a)</sup>	N–Methylpyridin– 2–selon <sup>[99]</sup>
C(5)–N–C(1)	125,5(7)	124,6(2) / 124,6(1)	121,9(4)
N–C(1)–C(2)	114,7(7)	115,0(2) / 115,5(1)	115,7(4)
C(1)–C(2)–C(3)	121,6(7)	120,9(2) / 120,9(1)	120,9(5)
C(2)–C(3)–C(4)	120,7(7)	120,6(3) / 120,7(1)	121,2(5)
C(3)–C(4)–C(5)	117,9(7)	118,0(3) / 117,6(1)	118,5(5)
C(4)–C(5)–N	119,6(7)	120,7(2) / 120,8(1)	121,8(5)
Se–C(1)–N	120,5(5)	120,6(2) / 120,5(1)	121,6(3)
Se–C(1)–C(2)	124,8(6)	124,3(2) / 124,0(1)	122,7(4)

a) 1. Wert: Röntgenstrukturanalyse / 2. Wert: Neutronenbeugungsanalyse

Die Bindungslängen des Ringes von **12** und die Vergleichswerte der entsprechenden Bindungslängen in den Strukturen von Pyridin–2–thion und N–Methylpyridin–2–selon sind in Tab. 4.5. aufgelistet:

Tab. 4.5.: Ring–Bindungslängen von **12** und ausgewählten Vergleichsverbindungen [pm].

Bindung	<b>12</b>	Pyridin–2–thion <sup>[97, 98] a)</sup>	N–Methylpyridin– 2–selon <sup>[99]</sup>
N–C(1)	135,4(10)	135,7(3) / 135,5(1)	138,1(7)
N–C(5)	133,8(10)	135,4(3) / 135,2(1)	135,8(6)
C(1)–C(2)	140,7(10)	141,7(4) / 141,6(1)	140,6(7)
C(2)–C(3)	136,8(12)	137,6(4) / 137,5(1)	136,8(8)
C(3)–C(4)	137,8(11)	139,9(4) / 140,6(1)	136,2(9)
C(4)–C(5)	138,6(11)	135,2(4) / 136,2(1)	134,5(8)

a) 1. Wert: Röntgenstrukturanalyse / 2. Wert: Neutronenbeugungsanalyse

Trotz der Abweichungen der Bindungslängen und –winkel im Pyridin–Ring bleibt die Aromatizität von **12** zu einem großen Teil erhalten. Dafür spricht in erster Linie die Planarität des Moleküles, bis auf das N–gebundene Wasserstoffatom H(1) liegen alle Atome in einer Ebene (größte Abweichung von der berechneten idealen Ebene 0,97 pm für C(1)). Der Abstand von H(1) zur idealen Ebene der anderen Atome beträgt 8,20 pm. Weiterhin sind die Bindungslängen zum großen Teil mit denen im Pyridin vergleichbar (N–C–Bindungslängen im Pyridin 133,1 bis 133,8 pm / C–C–Bindungslängen 136,6 bis 138,4 pm)<sup>[95]</sup>. Selbst die lange C(1)–C(2)–Bindung von **12** liegt mit 140,7(10) pm noch deutlich unter dem Durchschnittswert für die Einfachbindung des Fragmentes C=C–C=C ( $145,5 \pm 1,1$ ) pm<sup>[38]</sup>.

Die C(1)–Se–Bindungslänge ist mit 184,6(8) pm länger als die C–Se–Doppelbindung in Selonen (177,4(6) pm in *1,5*–Dimethyl–3,7–dithiabicyclo(3.3.1)nonan–9–selon<sup>[100]</sup> / 179,0(4) pm in 4,4′–Dimethoxyselenobenzophenon<sup>[101]</sup> / die berechnete C–Se–Doppelbindungslänge für Selenoformaldehyd beträgt nach *Collins* sogar nur 173,9 pm<sup>[102]</sup>). Sie ist aber auch kürzer als die durchschnittliche C–Se–Einfachbindung ( $197,0 \pm 3,2$ ) pm<sup>[38]</sup> bzw. die C–Se–Bindungslängen in den beiden einzigen bisher bestimmten Strukturen von Selenolen [191,0(3) pm in (2,4,6–Tris(trifluormethyl)phenyl)selenol<sup>[85]</sup> und 193(3) pm bzw. 196(2) pm in [Py–N–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SeH]<sup>+</sup>[Br]<sup>–</sup><sup>[103]</sup>]. Die C–Se–Bindungslängen in Verbindungen mit (Py–2–Se)–Fragment betragen 193,2(6) und 193,4(6) pm für 2,2′–PySeSePy<sup>[19]</sup> und jeweils 190,9(4) pm für Py–2–SeCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>–2–SePy<sup>[96]</sup>.

Da in **12** wie in der Struktur von *N*–Methylpyridin–2–selon (C–Se = 183,4(5) pm) von den beiden möglichen tautomeren Formen (Abb. 4.2.) die Selon–Form vorliegt, kann die C–Se–Bindungslänge nur mit Hilfe der beiden möglichen mesomeren Grenzstrukturen nach Abb. 4.3. erklärt werden. Die C–Se–Bindungslängen in Selenoamiden, die auch zwischen Einfach– und Doppelbindungen liegen, werden in der Literatur ebenfalls mit Hilfe der entsprechenden mesomeren Grenzstrukturen diskutiert (z.B. C=Se in F<sub>3</sub>CC(=Se)N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): 181,1(4) pm, in F<sub>3</sub>CC(=Se)NHCH<sub>3</sub>: 180,4(3) pm und in F<sub>3</sub>CCF=C(CH<sub>3</sub>)C(=Se)N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 182,3(9) und 182,8(9) pm<sup>[104]</sup> / C=Se in *1*–(Phenylselenoxomethyl)piperidin: 183(1) pm und in *1*–(3–Methylphenyl–selenoxomethyl)piperidin: 181,1(3) pm<sup>[105]</sup>). Ausnahme ist C–Se–Bindungslänge in H<sub>3</sub>CC(=Se)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*)–COH<sub>3</sub>, die nur 177,6(5) pm<sup>[106]</sup> beträgt und damit im Bereich einer C–Se–Doppelbindung liegt.

4.5.2.2. Kristallstruktur von **16**

Einkristalle von **16** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Diethylether in eine Ethanol­lösung als farblose Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in der triklinen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1.

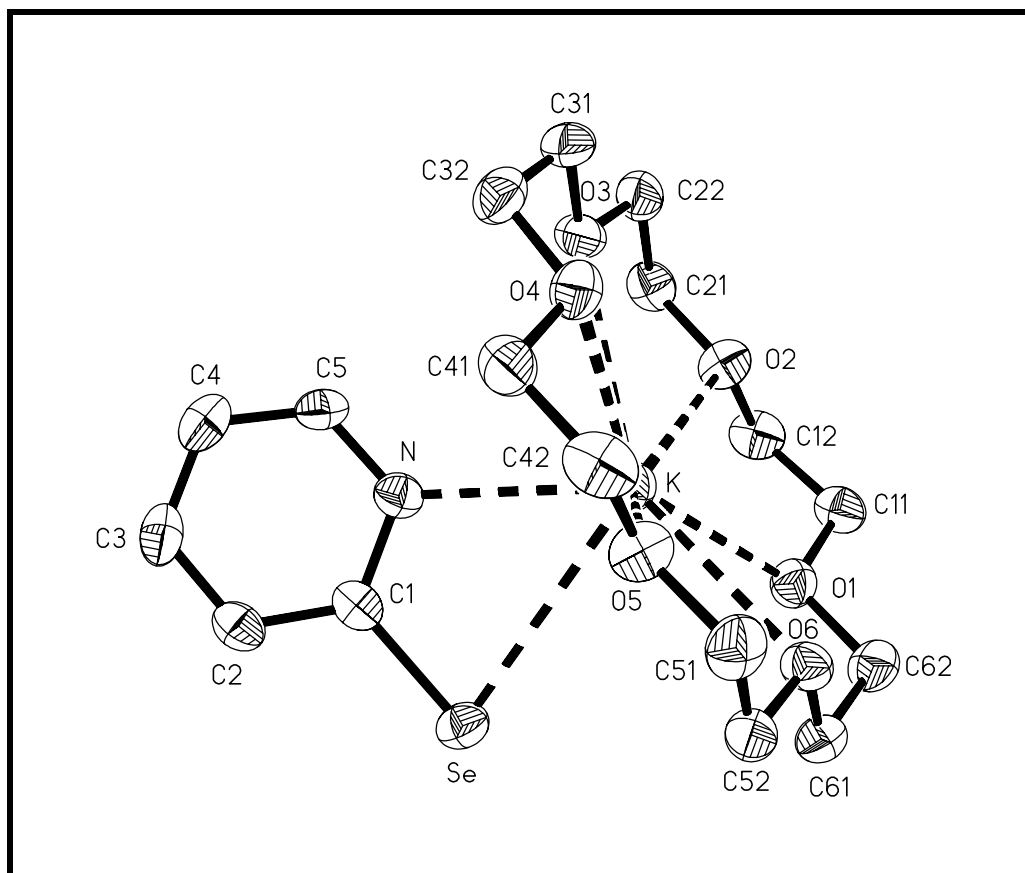


Abb.4.11.: Struktur von  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+ [2\text{-SePy}]^-$  (**16**) ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Durch  $\text{K}\cdots\text{Se-}$  und  $\text{K}\cdots\text{N-}$ Kontakte innerhalb eines Kation–Anion–Paares und durch zwei nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen von C–gebundenen H–Atomen des Anions zu O–Atomen des Kations der nächsten asymmetrischen Einheit bilden sich im Kristall polymere Kation–Anion–Ketten (Abb. 4.12.).

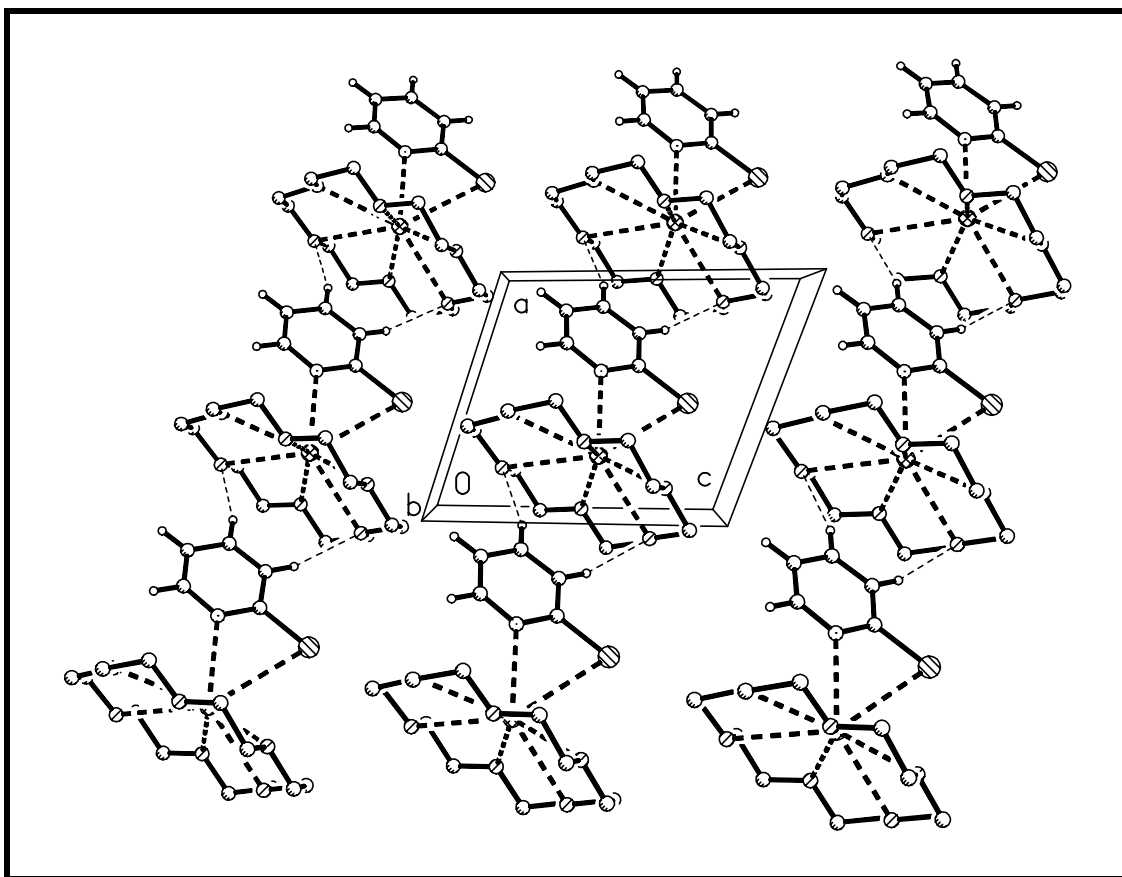


Abb. 4.12.: Packungsbild von **16** entlang der b–Achse, ohne Wasserstoffatome des Kronenethers, willkürliche Atomradien.

**Tabelle 4.6.: Wasserstoffbrückenbindungen (korrigiert / siehe Kap. 6.2.) und Kation⋯Anion–Abstände für **16** [pm] und [°].**

D–H⋯A	d(D–H)	d(H⋯A)	d(D⋯A)	<(DHA)
C(3)–H(3)⋯O(4)#1	108	255,5	360.2(8)	163.1
C(2)–H(2)⋯ O(6)#1	108	264,4	351.5(8)	164.1
Se⋯K	348.5(2)		C(1)⋯K	351.5(7)
N⋯K	276.5(6)			

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 = x+1,y–1,z

Das K–Atom befindet sich 82,8(3) pm außerhalb der idealen Fläche durch die 6 O–Atome des Kronenethers (K $\cdots$ O–Abstände zwischen 280,3(4) und 314,1(4) pm).

Der K $\cdots$ N–Abstand (276,5(6) pm) ist sehr kurz und liegt deutlich unter der Summe aus effektivem Ionenradius des Kations (Kalium, KZ VIII = 151 pm) und dem *van der Waals*–Radius des Donoratoms (Stickstoff = 150 pm), die allgemein als ein Kriterium für bindende Kontakte angesehen wird<sup>[35,60]</sup>. Ähnlich kurz wie in **16** sind die K $\cdots$ N–Abstände im Dipyridyl–Kalium–Kation (278,7(3) pm<sup>[107]</sup>) und in der Struktur des Kalium–Amides [K<sup>+</sup>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (277,0(3) und 280,3(3) pm<sup>[108]</sup>). Die K $\cdots$ N–Abstände in [(18–Krone–6)K]<sup>+</sup>[SPy]<sup>–</sup> (285,4(3) pm<sup>[109]</sup>) und in der ähnlichen Verbindung (18–Krone–6)–Kalium–*l*–methyl–1H–tetrazol–5–thiolat (293,4(4) pm<sup>[110]</sup>) sind wesentlich größer als in **16**.

Der K $\cdots$ Se–Kontakt (348,5(2) pm) dagegen liegt nur knapp unter der entsprechenden Summe aus effektivem Ionenradius des Kaliums (151 pm) und dem *van der Waals*–Radius des Selen (200 pm<sup>[35, 60]</sup>). In Vergleichsverbindungen mit K $\cdots$ Se–Kontakten, in denen die negative Ladung der Anionen partiell an den Se–Atomen lokalisiert ist (Strukturen „echter“ Kalium–Selenolate sind nicht bekannt, die negative Ladung ist immer auf mehrere Donoratome verteilt), sind die K $\cdots$ Se–Kontakte deutlich kürzer (330,9(1) pm in 2–CH<sub>3</sub>CO<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COSeK<sup>[111]</sup> / 332,6(3), 333,0(3), 333,3(3) und 336,9(3) pm in [K(NMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>[Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4–</sup><sup>[112]</sup> / 336,6(5) und 338,9(4) pm in {K<sup>+</sup>[Ph<sub>2</sub>P(Se)NSiMe<sub>3</sub>]<sup>–</sup>·THF}<sub>2</sub><sup>[113]</sup>).

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen *van der Waals*–Radien von Schwefel und Selen (S = 185 / Se = 200 pm<sup>[35]</sup>) ist der K $\cdots$ Chalkogen–Kontakt in [(18–Krone–6)K]<sup>+</sup>[SPy]<sup>–</sup> (325,58(1) pm<sup>[109]</sup>) kürzer als in **16**.

Der kürzere K $\cdots$ N– und der unter Berücksichtigung der unterschiedlichen *van der Waals*–Radien längere K $\cdots$ Se–Kontakt im Vergleich mit den K $\cdots$ N– und K $\cdots$ S–Kontakten der entsprechenden Schwefelverbindung deuten auf einen stärkeren Anteil der Amid–Grenzstruktur **II** nach Abb. 4.4. in **16** hin.

Der  $K\cdots C(1)$ -Abstand ist mit 351,5(7) pm zu groß für signifikante bindende Wechselwirkungen. Im Gegensatz zur Struktur von  $[(18\text{-Krone-6})K]^+[\text{PhCH}_2\text{N=CHPh}]^-$  (zwei Enantiomere mit  $K\cdots N = 310,5(6)$  pm und  $301,7(7)$  pm /  $K\cdots CH = 304,4(7)$  und  $326,3(9)$  pm / die  $K\cdots CH_2$ -Abstände sind mit 364,7(8) und 355,4(9) pm deutlich größer<sup>[114]</sup>) liegt also kein Kalium–Azaallyl– $\pi$ -Komplex vor.

In der mit **16** vergleichbaren Struktur von (18–Krone–6)–Kalium–*I*–methyl–1H–tetrazol–5–thiolat<sup>[110]</sup> mit einem  $K\cdots C$ -Abstand von 346,9(4) pm wird das Vorliegen eines solchen Komplexes von den Autoren nicht ausgeschlossen; in der Strukturbeschreibung von  $[(18\text{-Krone-6})K]^+[\text{SPy}]^-$  ist kein  $K\cdots C$ -Abstand angegeben<sup>[109]</sup>.

Die Se–C-Bindung von **16** ist mit 186,6(6) pm nur geringfügig länger als im neutralen Pyridin–2–Selon **12** (184,6(8) pm) und liegt damit ebenfalls zwischen einer C–Se–Einfach- und einer C–Se–Doppelbindung (vgl. Diskussion der C–Se-Bindungslänge von **12** in Kap. 4.5.2.1.). Wie in der Struktur von **12** (Abb. 4.3.) ist dies auch in der Struktur von **16** (Abb. 4.4.) mit Anteilen beider mesomerer Grenzstrukturen zu erklären.

Der Unterschied zwischen den C–S-Bindungslängen in Pyridin–2–thion (Röntgenstruktur: 169,2(2) pm / Neutronenbeugungsstruktur: 169,8(2) pm<sup>[98]</sup>) und in  $[(18\text{-Krone-6})K]^+[\text{SPy}]^-$  (174,4(3) pm<sup>[109]</sup>) ist etwas größer als der in den entsprechenden C–Se-Bindungslängen von **12** und **16**. Dies ist nach dem Vergleich der  $K\cdots N$ - und  $K\cdots S/Se$ -Kontakte von **16** und von  $[(18\text{-Krone-6})K]^+[\text{SPy}]^-$  ein weiterer Hinweis darauf, daß in **16** die Amid–Grenzstruktur **II** (Abb. 4.4.), in der eine C–Se–Doppelbindung vorliegt, einen höheren Anteil an der Gesamtstruktur hat als die entsprechende Grenzstruktur mit C–S–Doppelbindung in  $[(18\text{-Krone-6})K]^+[\text{SPy}]^-$ .

Die Se–C-Bindungen in  $[\{\text{Li}(\text{bipy})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Se-2})\}_2]$ <sup>[66]</sup> sind mit 189,6(4) pm etwas länger als in **16**. Dies könnte auf den im Vergleich zum  $K\cdots Se$ -Kontakt kovalenteren Charakter der Li–Se-Bindung zurückzuführen sein, was der Ausbildung von C–Se–Doppelbindungsanteilen entgegenwirkt.

In der Ringgeometrie von **16** treten im Vergleich mit der von **12** erhebliche Unterschiede auf. Die Abweichungen der Ringwinkel in **12** und **16** von 120° sind zwar vergleichbar, aber auf andere Winkel verteilt (Tab. 4.7.). Der Winkel C(5)–N–C(1) ist, da das N-Atom nicht

protoniert vorliegt, mit  $117,5(6)^\circ$  kleiner als  $120^\circ$  <sup>[93]</sup>. Dadurch wird in **16** ein größerer N–C(1)–C(2)–Winkel ( $120,0(6)^\circ$ ) als in **12** ( $114,7(7)^\circ$ ) erzwungen.

Der Unterschied zwischen dem N–C(1)–Se– ( $118,3(5)^\circ$ ) und dem C(2)–C(1)–Se–Winkel ( $121,6(5)^\circ$ ) ist vermutlich auf den K $\cdots$ Se–Kontakt zurückzuführen.

Im Rahmen ihrer Standardabweichungen stimmen dagegen die Ringbindungsängen von **12** und **16** sehr gut überein.

Tab. 4.7.: Ringbindungsängen [pm] und –winkel[°] von **12** und **16**.

Bindungsänge / –winkel	<b>12</b>	<b>16</b>
N–C(1)	135,4(10)	136,1(8)
N–C(5)	133,8(10)	133,6(8)
C(1)–C(2)	140,7(10)	139,2(9)
C(2)–C(3)	136,8(12)	137,8(9)
C(3)–C(4)	137,8(11)	137,5(10)
C(4)–C(5)	138,6(11)	135,6(10)
C(5)–N–C(1)	125,5(7)	117,5(6)
N–C(1)–C(2)	114,7(7)	120,0(6)
C(1)–C(2)–C(3)	121,6(7)	120,3(6)
C(2)–C(3)–C(4)	120,7(7)	119,1(7)
C(3)–C(4)–C(5)	117,9(7)	117,7(6)
C(4)–C(5)–N	119,6(7)	125,3(6)

Das Pyridin–2–selenolat–Anionen ist planar (größte Abweichung von der berechneten idealen Ebene: 1,86 pm für N). Das zeigt, daß die Aromatizität wie in der Struktur von **12** trotz der Abweichungen in der Winkelgeometrie erhalten bleibt.



**Tabelle 4.8.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 16.**

Se–C(1)	186.6(6)	C(12)–O(2)	142.1(7)
C(1)–N	136.1(8)	O(2)–C(21)	140.9(8)
C(1)–C(2)	139.2(9)	C(21)–C(22)	147.5(9)
C(2)–C(3)	137.8(9)	C(22)–O(3)	141.5(7)
C(3)–C(4)	137.5(10)	O(3)–C(31)	141.7(7)
C(4)–C(5)	135.6(10)	C(31)–C(32)	148.4(10)
C(5)–N	133.6(8)	C(32)–O(4)	141.3(8)
K–O(5)	280.3(4)	O(4)–C(41)	140.7(8)
K–O(2)	281.8(5)	C(41)–C(42)	147.3(10)
K–O(1)	283.0(5)	C(42)–O(5)	141.2(7)
K–O(6)	289.4(5)	O(5)–C(51)	140.3(8)
K–O(3)	297.5(4)	C(51)–C(52)	147.0(10)
K–O(4)	314.1(4)	C(52)–O(6)	141.6(7)
O(1)–C(11)	141.3(8)	O(6)–C(61)	142.7(8)
O(1)–C(62)	141.7(8)	C(61)–C(62)	148.4(9)
C(11)–C(12)	147.3(10)		

**Tabelle 4.9.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 16.**

C(1)–Se–K	75.4(2)	O(2)–K–O(4)	106.25(12)
N–C(1)–C(2)	120.0(6)	O(1)–K–O(4)	147.08(14)
N–C(1)–Se	118.3(5)	O(6)–K–O(4)	108.00(13)
C(2)–C(1)–Se	121.6(5)	O(3)–K–O(4)	54.70(11)
N–C(1)–K	46.7(3)	N–K–Se	51.34(10)
C(2)–C(1)–K	160.0(4)	N–K–C(1)	21.00(14)
Se–C(1)–K	73.6(2)	Se–K–C(1)	30.93(10)
C(3)–C(2)–C(1)	120.3(6)	C(11)–O(1)–C(62)	111.8(5)
C(4)–C(3)–C(2)	119.1(7)	O(1)–C(11)–C(12)	108.9(6)
C(5)–C(4)–C(3)	117.7(6)	O(2)–C(12)–C(11)	108.4(5)
N–C(5)–C(4)	125.3(6)	C(21)–O(2)–C(12)	112.8(5)
C(5)–N–C(1)	117.5(6)	O(2)–C(21)–C(22)	107.9(5)
C(5)–N–K	127.6(4)	O(3)–C(22)–C(21)	109.6(5)
C(1)–N–K	112.3(4)	C(22)–O(3)–C(31)	111.6(5)
O(5)–K–O(2)	147.05(15)	O(3)–C(31)–C(32)	108.6(5)
O(5)–K–O(1)	118.13(14)	O(4)–C(32)–C(31)	109.1(5)
O(2)–K–O(1)	59.43(12)	C(41)–O(4)–C(32)	112.5(5)
O(5)–K–O(6)	59.25(13)	O(4)–C(41)–C(42)	109.6(6)
O(2)–K–O(6)	110.65(13)	O(5)–C(42)–C(41)	109.5(5)
O(1)–K–O(6)	59.02(13)	C(51)–O(5)–C(42)	112.6(5)
O(5)–K–O(3)	110.87(12)	O(5)–C(51)–C(52)	108.8(6)
O(2)–K–O(3)	58.15(12)	O(6)–C(52)–C(51)	108.8(5)
O(1)–K–O(3)	117.37(12)	C(52)–O(6)–C(61)	112.1(5)
O(6)–K–O(3)	146.13(13)	O(6)–C(61)–C(62)	108.2(5)
O(5)–K–O(4)	56.22(12)	O(1)–C(62)–C(61)	108.2(5)

### 4.5.3. Analytik von **12**, **16** und **17** / Nachweis von **12** durch Darstellung des Hydroiodides $[\text{H}_2\text{Py}-2-\text{Se}]^+[\text{I}]^-$ (**14**)

Aufgrund der Ähnlichkeiten in der Analytik des Pyridin–2–selenolat–Anions mit der von **12** werden in diesem Unterkapitel zum Vergleich die analytischen Ergebnisse für **12**, **16** und **17** gemeinsam diskutiert.

Schon von *Mautner*<sup>[82]</sup> konnte durch die Übereinstimmung der UV/VIS–Spektren von **12** und *N*–Methylpyridin–2–selon bzw. durch die Unterschiede zum Spektrum von Methyl–2–pyridyl–selenid (Tab. 4.10.) nachgewiesen werden, daß die Selon–Form **12** und nicht die Selenolform **11** (Abb. 4.2.) vorliegt.

Die in dieser Arbeit durchgeführte ergänzende Analytik von **12** bestätigt die Ergebnisse der Autoren; es konnte durch kein Verfahren das Vorhandensein des Selenol–Tautomers nachgewiesen werden.

Aus den Ähnlichkeiten der UV/VIS–Spektren von **12** und *N*–Methylpyridin–2–selon mit dem Spektrum von **17** (Tab. 4.10.) folgt ein hoher Doppelbindungsanteil der C–Se–Bindung im Pyridinselenolat–Anion. Dies deutet auf einen hohen Anteil der Amid–Grenzstruktur **II** nach Abb. 4.4. an der Gesamtstruktur hin und bestätigt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **16** (Kap. 4.5.2.2.) und der folgenden Analytikverfahren.

Tab. 4.10. Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  in UV/VIS–Spektren von **12**, **17** und ausgewählten Verbindungen<sup>[82]</sup>.

Verbindung	Moleküle in neutraler Form (H <sub>2</sub> O)	Moleküle in kationischer Form (70%–ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]
<b>Pyridin–2–selon (12)</b>	227 <sup>a)</sup> / 228 <sup>c)</sup>	242
	285 <sup>a)</sup> / 283 <sup>c)</sup>	308
	358 <sup>a)</sup> / 357 <sup>c)</sup>	
<b>N–Methylpyridin–2–selon</b>	232 <sup>a)</sup>	238
	287 <sup>a)</sup>	306
	357 <sup>a)</sup>	
<b>Methyl–2–pyridyl–selenid</b>	245 <sup>b)</sup>	262
	254 <sup>b)</sup>	328
	295 <sup>b)</sup>	
<b>[Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[2–SePy]<sup>–</sup> (17)</b>	233 <sup>c)</sup>	
	277 <sup>c)</sup>	
	352 <sup>c)</sup>	

a) pH–Wert = 5,7 / b) pH–Wert = 5,9 / c) eigene Messung in 10<sup>–3</sup> M Lösung

Das <sup>1</sup>H–NMR–Spektrum von **12** zeigt außer den Aromatensignalen ein breites Singulett für das Stickstoff–Proton (6 Messungen mit Werten zwischen 12,03 und 14,07 ppm). Die chemische Verschiebung des N–Protons von **12** liegt damit im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte in den Spektren von zwei anderen protonierten Stickstoffaromaten (2–Chlorpyridin–hydrochlorid: 14,38 ppm<sup>[89]</sup> / 2,3–Dimethylchinoxalin–tetrafluoroborat<sup>[90]</sup>: 14,4 ppm / **13**: 11,93 ppm). Die chemischen Verschiebungen der N–Protonen von 2,3–(2–Pyridyl)–6,7–dimethylchinoxalin–tetrafluoroborat (21,3 ppm)<sup>[90]</sup> und von Dibenzo–18–Krone–6–kalium–pyridinium–tetrafluoroborat–tartrat (7,11 ppm)<sup>[91]</sup> weichen allerdings deutlich von den oben genannten Vergleichswerten ab. Leider stehen in der Literatur nur

wenige Vergleichsdaten zur Verfügung. Wenn  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemessen wurden, sind i.d.R. nur die Resonanzen der Aromatensignale angegeben.

In Se-protonierter Form wäre ein im Vergleich zu der gemessenen chemischen Verschiebung signifikant hochfeldverschobenes Resonanzsignal zu erwarten ( $\text{PhSeH}$ :  $\delta = 1,36 \text{ ppm}^{[84]}$  /  $2,4,6\text{-(F}_3\text{C)}_3\text{PhSeH}$ :  $\delta = 2,36 \text{ ppm}^{[85]}$ ).

In  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Selonen zeigen sich für die Selenocarbonyl-Kohlenstoffatome signifikant tieffeldverschobene Signale ( $287\text{--}295 \text{ ppm}^{[115, 116, 117]}$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der entsprechenden C-Atome von **12** ( $\delta = 162,0 \text{ ppm}$ ), **16** ( $\delta = 164,5 \text{ ppm}$ ) und **17** ( $172,7 \text{ ppm}$ ) sind im Vergleich dazu jedoch deutlich zu hohem Feld verschoben. Da in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von mit **12**, **16** und **17** vergleichbaren Verbindungen, in denen eine C–Se–Einfachbindung vorliegt, für das Se-gebundene C-Atom des Pyridin-Ringes Resonanzen detektiert werden, die noch weiter hochfeldverschoben sind (**15**:  $\delta = 154,4 \text{ ppm}$ ,  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-2-SePy}$ :  $\delta = 155,8 \text{ ppm}$ ,  $\text{Py-2-Se-}p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-2-SePy}$ :  $\delta = 155,5 \text{ ppm}^{[19, 118]}$ ), leiten sich im Einklang mit den mesomeren Grenzstrukturen von **12** (Abb. 4.3.) und dem Pyridin-2-selenolat-Anion (Abb. 4.4.) C–Se–Doppelbindungsanteile ab. So werden die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **12** und **16** mit C–Se–Bindungslängen, die zwischen den Werten für C–Se–Einfach- und Doppelbindungen liegen, auch durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie für Lösungen bestätigt.

Mit Hilfe der Anteile an den mesomeren Grenzstrukturen (Abb. 4.3. und 4.4.) lassen sich z.T. auch die chemischen Verschiebungen in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren von **12**, **16** und **17** erklären (**12**:  $\delta = 314,0 \text{ ppm}$  in  $\text{CDCl}_3$  und  $\delta = 214,9 \text{ ppm}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  / **16**:  $\delta = 441,8 \text{ ppm}$  / **17**:  $\delta = 359,6 \text{ ppm}$ ). Sie liegen im Bereich zwischen den Werten für Selenolate ( $-332$  bis  $140 \text{ ppm}$ ) und aliphatischen Verbindungen, die das Fragment  $\text{C-C(=Se)-NR}_2$  enthalten [ $^{\text{tert}}\text{BuC(=Se)NMe}_2$  ( $\delta = 640 \text{ ppm}$ ) /  $\text{PhC(=Se)NMe}_2$  ( $\delta = 733 \text{ ppm}$ ) /  $\text{F}_3\text{CC(=Se)NHR}$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3$ :  $\delta = 717,4 \text{ ppm}$ ,  $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ :  $\delta = 679,1 \text{ ppm}$ ,  $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ :  $\delta = 752,1 \text{ ppm}^{[70, 115, 119, 120]}$ ]. Leider stehen zum Vergleich keine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten für **11**,  $N$ -Methylpyridyl-2-selon $^{[82]}$ , Methyl-2-Pyridyl-selenid $^{[82]}$  und  $[\{\text{Li}(\text{bipy})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Se-2})\}_2]^{[66]}$  zur Verfügung.

Nach *Duddeck* $^{[70]}$  sind  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Resonanzen von organischen Selenolaten ( $-332$  bis  $+140 \text{ ppm}$ ) im Vergleich mit den Werten für die entsprechenden Selenole ( $-130$  bis  $287 \text{ ppm}$ ) generell zu hohem Feld verschoben. Überraschend ist daher, daß die chemischen Verschiebungen in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten

Pyridin–2–selenolate im tieferen Feld detektiert wurden als die Resonanz von **12**. Dies ist ein weiterer wichtiger Hinweis auf einen starken Anteil der ionischen mesomeren Grenzstruktur in **12** (Abb. 4.3.) bzw. der Amid–Grenzstruktur im Anion von **16** und **17** (Abb. 4.4.). Zusätzlich könnte man die Tieffeldverschiebung der  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Signale von **16** und **17** mit der starken Delokalisierung der  $\pi$ –Elektronen in den Selenolat–Anionen und der damit verbundenen Entschirmung des Se–Kernes erklären. Die vergleichsweise im tiefen Feld liegende chemische Verschiebung von NaSePh (zwei Literaturwerte  $\delta = 140 \text{ ppm}$  /  $\delta = 102 \text{ ppm}$ ) und der im Vergleich zu den Alkylverbindungen wesentlich geringere Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von NaSePh und PhSeH (zwei Literaturwerte:  $12 \text{ ppm}$  /  $50 \text{ ppm}$ ; in den Alkylverbindungen beträgt er  $150$  bis  $200 \text{ ppm}$ ) werden auf diesen Effekt zurückgeführt<sup>[70, 121–125]</sup>.

Die Hochfeldverschiebung des  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Signals von **12** im in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommenen Spektrum gegenüber dem in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen gibt einen weiteren Hinweis auf einen starken Anteil der postulierten ionischen mesomeren Grenzstruktur **II** nach Abb. 4.3. an der Gesamtstruktur, der in protischen polaren Lösungsmitteln stärker ausgeprägt sein sollte als in unpolaren Lösungsmitteln.

Das Massenspektrum (EI) von **12** zeigt als Molekülpeak das Dimer –  $2\text{H}$ . Der Peak des Monomers ist nicht nachweisbar. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (Kap. 4.5.2.1.) und der Molmassenbestimmung in Benzol–Lösung von Mautner<sup>[82]</sup> überein. Die Autoren konnten dabei durch den Vergleich der UV/VIS–Spektren und der Umsetzung mit Chloressigsäure zu Methylcarboxy–2–selenopyridin zeigen, daß der Molekülpeak des Dimers im Massenspektrum nicht auf eine denkbare Oxidation zum 2,2′–PySeSePy (**15**) zurückzuführen ist.

Die Massenspektren von **16** und **17** (FAB / Matr. NBA) zeigen jeweils als einzige Signale nur die Kation– und Anion–Peaks ohne Fragmentierungen.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur von **12** brachte die Umsetzung mit HI zum am Stickstoff doppelt protonierten  $[\text{H}_2\text{Py}–2–\text{Se}]^+[\text{I}]^-$  (**14**) (Abb. 4.13.).

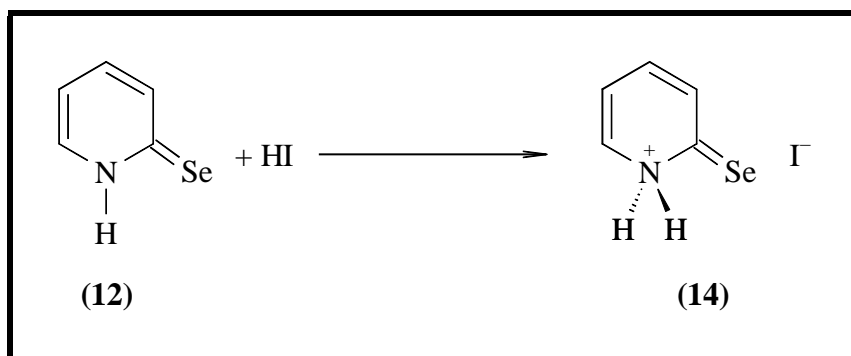


Abb. 4.13.: Darstellung von  $[\text{H}_2\text{Py-2-Se}]^+[\text{I}]^-$  (**14**) durch Umsetzung von **12** mit HI.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **14** zeigt sich für die beiden äquivalenten Amin-Protonen ein Singulett im für sekundäre Ammoniumsalze typischen Bereich<sup>[126]</sup> (zwei Messungen mit  $\delta = 8,64$  ppm bzw. 9,12 ppm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** unterscheidet sich somit deutlich von dem Spektrum von **13**, wo das N- und das Se-Atom in protonierter Form vorliegen.

Umsetzungen von **12** mit HCl (Gas oder Lösung) führten zu keinen isolierbaren protonierten Produkten.

Die analytischen Ergebnisse von **12**, **16** und **17** sollen an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse, in der sich das N-Proton frei verfeinern ließ und in der ein für protonierte Pyridinstrukturen typischer C–N–C-Ring-Bindungswinkel von deutlich über  $120^\circ$  ermittelt wurde, konnte nachgewiesen werden, daß von den beiden Tautomeren Py-2–SeH (**11**) und HPy-2–Se (**12**) nach Abb. 4.2. das Selon-Tautomer **12** vorliegt. Dieses Ergebnis wurde auch in Lösung durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen und durch das Resonanzsignal des N-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

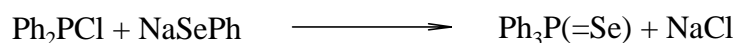
Die Se–C-Bindungslängen in den Strukturen von **12** und **16** unterscheiden sich im Rahmen ihrer Standardabweichungen kaum voneinander und liegen im Bereich zwischen typischen Se–C-Einfach- und Doppelbindungen. Dies ist auf Anteile an ihren jeweiligen mesomeren Grenzformen nach Abb. 4.3. und 4.4. zurückzuführen. Auch die analytischen Ergebnisse von **12**, **16** und **17** in Lösung lassen sich mit den Anteilen an den jeweiligen mesomeren Grenzstrukturen erklären. Durch Dipol-Messungen in Benzol konnte festgestellt werden, daß von den beiden mesomeren Grenzstrukturen von **12** nach Abb. 4.3. die zwitterionische Form **II** mit einer Se–C-Einfachbindung einen sehr großen Anteil an der Gesamtstruktur haben muß<sup>[83]</sup>. Die chemische Verschiebung des Se-gebundenen C-Atoms im

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12** liegt zwischen dem typischen Resonanzbereich für Selenocarbonyl-C-Atome und den chemischen Verschiebungen von einfach an Selen gebundenen Pyridin-C-Atomen. Auch durch die chemischen Verschiebungen in den beiden  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren von **12** sind die Anteile der mesomeren Grenzformen nachzuweisen, da sie zwischen den typischen Resonanzbereichen für organische Selenolate und aliphatischen Verbindungen mit C–C(=Se)–NR<sub>2</sub>-Fragment liegen. Erwartungsgemäß ist in wäßriger Lösung von **12** die ionische Grenzstruktur **II** nach Abb. 4.3. stärker ausgeprägt als in CDCl<sub>3</sub>-Lösung, was sich durch eine signifikante Hochfeldverschiebung des  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signals bemerkbar macht. Da sich die analytischen Ergebnisse von **12** und dem Selenolat-Anion in **16** und **17** nur wenig unterscheiden, muß die Amid-Grenzstruktur **II** mit der C–Se-Doppelbindung nach Abb. 4.4. in Lösungen von **16** bzw. **17** einen hohen Anteil an der Gesamtstruktur haben. Im Feststoff wird dies neben der C–Se-Bindungslänge (siehe oben) auch durch die sehr kurzen K...N-Kontakte in der Struktur von **16** bestätigt.

## 4.6. Darstellung und Analytik von R<sub>2</sub>P(2–SePy) [R = Ph (**18**), <sup>tert</sup>Bu (**19**)], <sup>tert</sup>BuP(2–SePy)<sub>2</sub> (**20**) und <sup>tert</sup>BuP(=O)(2–SePy)<sub>2</sub> (**21**)

### 4.6.1. Darstellung

Im Gegensatz zur Reaktion von NaSePh mit Ph<sub>2</sub>PCl, wo auch bei relativ tiefen Temperaturen Ph<sub>3</sub>P(=Se) entsteht<sup>[72]</sup>,



führen die Umsetzungen von K(2–SePy) oder [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[2–SePy]<sup>–</sup> (**17**) mit Ph<sub>2</sub>PCl, <sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>PBr und <sup>tert</sup>BuPCl<sub>2</sub> nach Reaktionsweg *a* (Kap. 4.2.) zu den Zielverbindungen Ph<sub>2</sub>P(2–SePy) (**18**), <sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>P(2–SePy) (**19**) und <sup>tert</sup>BuP(2–SePy)<sub>2</sub> (**20**) (Abb. 4.14.).



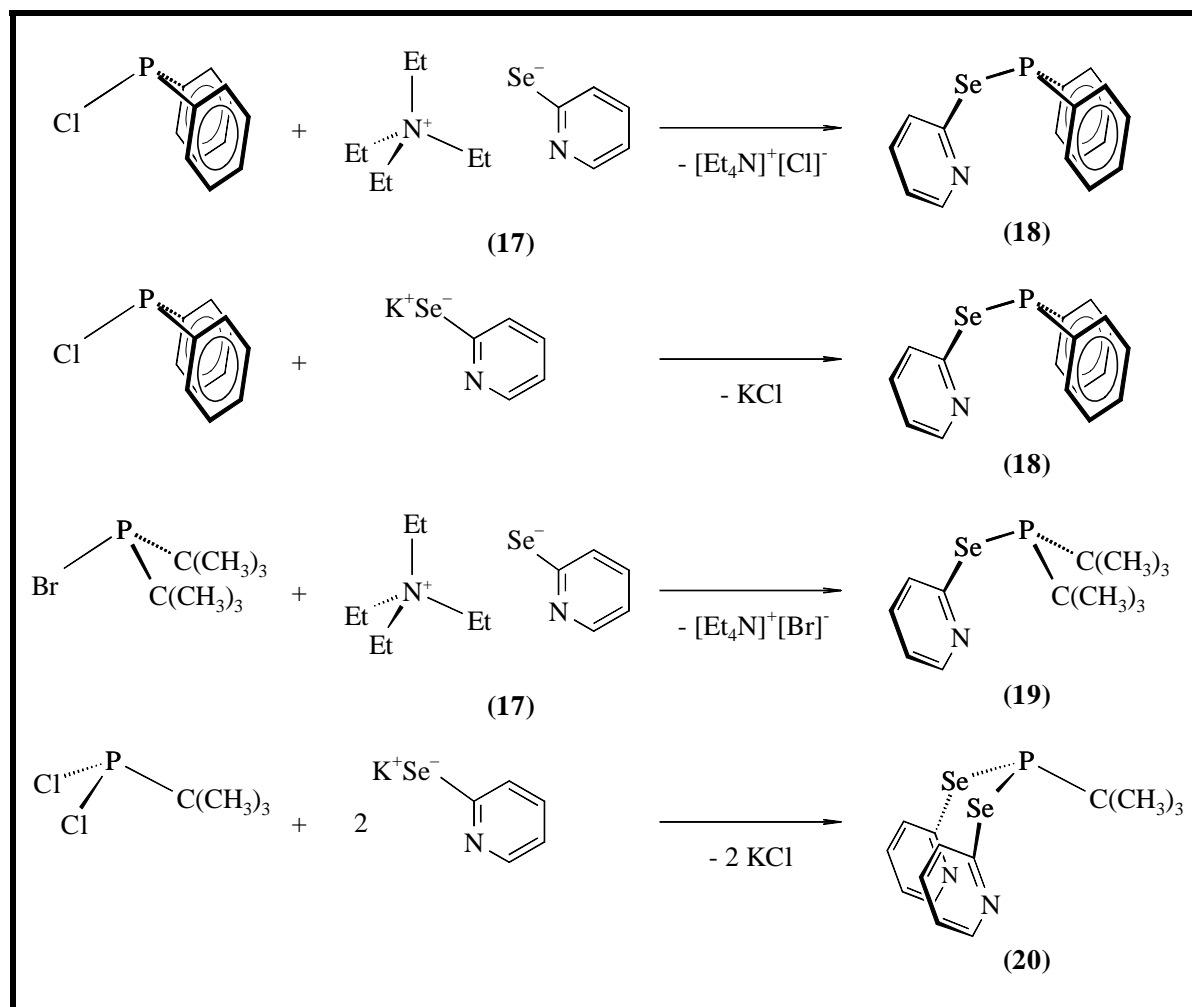
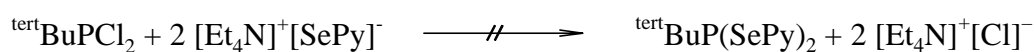


Abb. 4.14.: Darstellung von R<sub>2</sub>P(2–SePy) [R = Ph (**18**), <sup>tert</sup>Bu (**19**)] und <sup>tert</sup>BuP(2–SePy)<sub>2</sub> (**20**).

Von den drei Produkten konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nur **19** analysenrein aus dem Reaktionsansatz isoliert werden. Da [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> in Diethylether (auch Petrolether oder THF sind geeignet) praktisch unlöslich ist (vgl. Kap. 4.4.), erfolgte dies durch Extraktion des in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslichen Produktes.

Verbindung **18** kann durch Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  mit  $\text{K}(2\text{-SePy})$  oder **17** *in situ* dargestellt werden (jeweils ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung). Bei der Aufarbeitung beider Reaktionsansätze blieb das Produkt aber nicht stabil (mehrere Signale nicht identifizierbarer Substanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum).

Beim Versuch der Darstellung von **20** durch Umsetzung von  $\text{tert-BuPCl}_2$  mit **17** bei Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion. Nach 5h Rühren zeigte sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als einziges Signal nur der Peak des Eduktes bei 199,62 ppm. Nach anschließendem zweistündigen Refluxieren des Reaktionsansatzes entstand ein Gemisch verschiedener nicht identifizierbarer Phosphorspezies.



Wird das  $\text{tert-BuPCl}_2$  dagegen mit dem nucleophileren  $\text{K}(2\text{-SePy})$  *in situ* bei Raumtemperatur umgesetzt (siehe oben), entsteht **20** in guten Ausbeuten (einzige im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nachweisbare Substanz bei Einsatz einer 1,0 M *K-Selectride*<sup>®</sup>-Lösung / bei Einsatz über- oder unterkonzentrierter Lösungen (vgl. Kap. 4.4), kommt es zur Bildung von Nebenprodukten). Das entstehende KCl fällt nicht kristallin sondern emulsionsartig an und lässt sich daher nur äußerst schwer über Cellit abfiltrieren. Dabei konnte in mehreren Reaktionsansätzen trotz mehrstündigem Entgasen der Filtrationsapparatur im Hochvakuum und anschließendem Arbeiten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre nicht die vollständige Oxidation zu  $\text{tert-BuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**) verhindert werden (Abb. 4.15.).

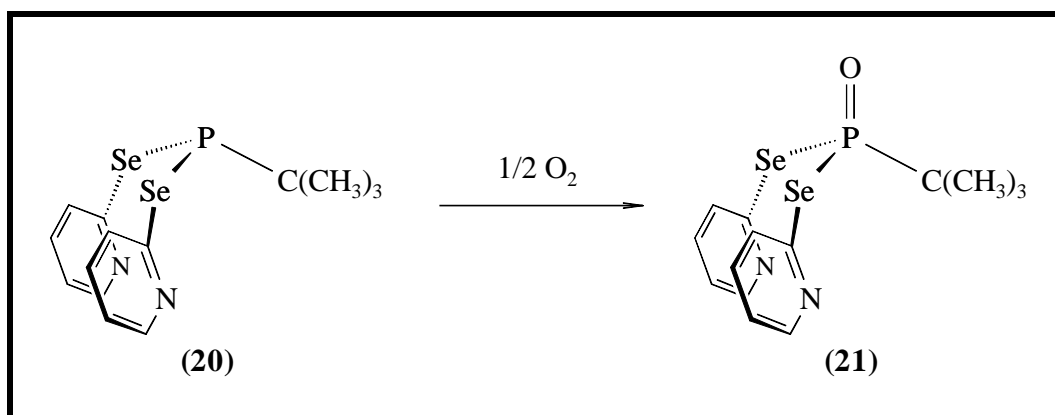


Abb. 4.15.: Bildung von  $\text{tert-BuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**) durch Oxidation von **20** mit Sauerstoff.

## 4.6.2. Analytik

Die Verbindungen **19** und **21** konnten  $^1\text{H}$ –,  $^{13}\text{C}$ –,  $^{31}\text{P}$ – und  $^{77}\text{Se}$ –NMR–spektroskopisch sowie durch Elementaranalysen und Massenspektren (EI) nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde von **21** eine Röntgenstrukturanalyse (Kap. 4.6.2.2.) durchgeführt. Von **18** und **20** standen zur Charakterisierung nur die  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektren der Reaktionslösungen zur Verfügung.

### 4.6.2.1. Diskussion der $^{31}\text{P}$ – und $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren

Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektrum von **18** liegt im Bereich der wenigen Vergleichswerte anderer Organylselenophosphine, das Signal von **19** ist etwas weiter zu tiefem Feld verschoben (Tab. 4.11.).

Tab. 4.11.:  $^{31}\text{P}$ –NMR–Verschiebungen in den Spektren von **18**, **19** und vergleichbaren Verbindungen.

Verbindung	$\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>	$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ (Hz)	Literatur
$\text{Ph}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>18</b> )	22,40 <sup>b)</sup>	219,1	
	22,44 <sup>c)</sup>	178,4	
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>19</b> )	90,33 <sup>d)</sup>	235,5	
$\text{Ph}_2\text{PSeP}(\text{Ph})_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	25,7 ( $\lambda_3\text{-P}$ )	244	127
	78,6 ( $\lambda_4\text{-P}$ )	312	
$\text{Me}_2\text{PSeMe}$	0,8	218	128
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{PSeCF}_3$	14,1		129
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{PSeMe}$	27,9	294	128

a) gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. / b) THF–Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ –Kapillare /

c)  $\text{CH}_3\text{CN}$ –Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ –Kapillare / d)  $\text{CDCl}_3$

Die Verschiebung im Spektrum von **18** stimmt besonders gut mit dem  $\lambda_3\text{-}^{31}\text{P}$ –NMR–Signal in  $\text{Ph}_2\text{PSeP}(\text{Ph})_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ , wo am P–Atom fast die gleichen Reste gebunden sind, überein.

Verbindungen, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen aufgrund der ähnlicheren chemischen Umgebungen am jeweiligen P-Atom besser mit der chemischen Verschiebung von **19** vergleichbar sind, finden sich in der Tellur-Chemie (Tab. 4.12.).

Tab. 4.12.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von **19** und vergleichbaren Te-Verbindungen.

Verbindung	$\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>	Literatur
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>19</b> )	90,33 <sup>b)</sup>	
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$	93,8	130
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeC}(\text{SiMe}_3)_3$	93,8	131
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeSiMe}_3$	68,2	132
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeGeMe}_3$	68	132
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeSnMe}_3$	64,4	132
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeP}^{\text{tert}}\text{Bu}_2$	85,5	132
$^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PTeTeC}(\text{SiMe}_3)_3$	102,7	133

a) gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. / b)  $\text{CDCl}_3$

Da zum Vergleich keine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von anderen Di(organylseleno)phosphinen zur Verfügung stehen, wird in Tab. 4.13. die chemische Verschiebung von **20** mit den Resonanzsignalen von ähnlichen Schwefelverbindungen verglichen.

Tab. 4.13.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von **20** und vergleichbaren Schwefelverbindungen.

Verbindung	$\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>	Literatur
$^{\text{tert}}\text{BuP}(2\text{-SePy})_2$ ( <b>20</b> )	101,01 <sup>b)</sup>	
$\text{EtP}(\text{SPh})_2$	100,0	134
$^{\text{tert}}\text{BuP}(\text{S},\text{S}'\text{-SC}_3\text{H}_6\text{S})$	97,3	135
$^{\text{tert}}\text{BuP}(\text{S},\text{S}'\text{-SCH}_2\text{CMeCH}_2\text{S})$	95,2	136
$^{\text{tert}}\text{BuP}(\text{SC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})_2\text{P}^{\text{tert}}\text{Bu}$	104 / 121	135

a) gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. / b) THF-Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare

Für die chemische Verschiebung im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **19** ( $\delta = 271,0$  ppm) gibt es in der Literatur nur wenige Vergleichswerte. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal des Organylselenophosphins  $\text{MeSePMe}_2$  ist mit 58 ppm<sup>[121, 137, 138]</sup> zu höherem, das von  $(\text{F}_3\text{CSe})_3\text{P}$  mit 541 ppm<sup>[124]</sup> zu tieferem Feld verschoben. Weiterhin vergleichbar ist die chemische Verschiebung des P-gebundenen Se-Atoms von  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SePh})\{\mu\text{-P}(\text{SePh})^{\text{iso}}\text{Pr}\}](\text{Fe-Fe})$  / 200,3 ppm<sup>[139]</sup>, da seine chemische Umgebung der des Se-Atoms in **19** ähnelt.

Die  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstanten von **18** (219,1 Hz [(THF-Reaktionslösung) / 178,4 Hz ( $\text{CH}_3\text{CN}$ -Reaktionslösung)], **19** (235,5 Hz) und **20** (228,4 Hz) entsprechen denen von ähnlichen Verbindungen mit P–Se-Einfachbindungen (Tab. 4.14.).

Tab. 4.14.:  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstanten von **18**, **19**, **20** und vergleichbaren Verbindungen.

Verbindung	$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstante (Hz)	Literatur
<b>18</b>	219,1 <sup>a)</sup> / 178,4 <sup>b)</sup>	
<b>19</b>	235,5 <sup>c)</sup>	
<b>20</b>	228,4 <sup>a)</sup>	
$\text{MeSePMe}_2$	$205 \pm 6$	121, 137, 138
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{PSeMe}$	294	128
$2,4,6\text{-}^{\text{tert}}\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SePPh}_2$	222,3	140
$\text{Ph}_2\text{PSeP}(\text{Ph})_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	244 ( <i>PSePCr</i> ) / 312 ( <i>PSePCr</i> )	127
$\text{P}(\text{SeMe}_3)_3$	233	141
$\text{P}(\text{Se}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3)_3$	237	142

a) THF-Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare / b)  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare / c)  $\text{CDCl}_3$

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **21** ist vergleichbar mit den Spektren ähnlicher Verbindungen, in denen ein oder mehrere Chalkogenatome durch andere ersetzt sind (Tab. 4.15.).

Tab. 4.15.:  $^{31}\text{P}$ -NMR–Verschiebungen von **21** und ausgewählten Vergleichsverbindungen.

Verbindung	$\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>	Literatur
$\text{tert-BuP(=O)(2-SePy)}_2$ ( <b>21</b> )	72,07 <sup>b)</sup>	
$\text{tert-BuP(=O)(S}^I, \text{S}^3\text{-SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S)}$	83,0	143
$\text{tert-BuP(=O)(S, S}'\text{-SC}_2\text{H}_4\text{S)}$	107,4	143
$\text{tert-BuP(=O)(SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S)}_2\text{P(=O) tert-Bu}$	83,8 / 83,5	90
$\text{MeP(=O)(SPh)}_2$	56	144
$\text{EtP(=O)(SeEt)OEt}$	52	145
$\text{PhP(=O)(SeMe)OMe}$	38,7	146

a) gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. / b)  $\text{D}_6$ -Aceton

Die  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstante von **21** (417,8 Hz) zeigt ebenfalls keine Auffälligkeiten bzw. gute Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten von Verbindungen mit  $\text{R}_2(\text{X=})\text{P-Se}$ -Einfachbindungen (Tab. 4.16.).

Zum Vergleich geeignete  $^{77}\text{Se}$ -NMR–Daten stehen in der Literatur nicht zur Verfügung.

Tab. 4.16.:  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstanten von **21** und vergleichbaren Verbindungen.

Verbindung	$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ (Hz)	Literatur
$\text{tert-BuP(=O)(2-SePy)}_2$ ( <b>21</b> )	417,8 <sup>a)</sup>	
$\text{MeSeP(=O)(tert-Bu)}_2$	359 / 367,9	147
$\text{MeSeP(=O)(tert-Bu)Ph}$	385	147
$\text{PhSeP(=O)(tert-Bu)}_2$	373,2	147
$\text{PhSeP(=O)(tert-Bu)Ph}$	379 / 390,6	147
$\text{MeSeP(=O)(COH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{O)}$	450 / 472	148
$\text{PhSeP(=O)(COH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{O)}$	450 / 472	148

a)  $\text{D}_6$ -Aceton

**4.6.2.2. Kristallstruktur von  $\text{tertBuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**)**

Einkristalle von **21** entstanden durch Abkühlen einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  in Form gelber Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C2/c}$ .

Die N-Atome und die Atome C(12) bzw. C(22) konnten durch den Vergleich der  $wR2$ -Werte von 4 unabhängigen Verfeinerungen, bei denen die Positionen von N(1) und C(12) bzw. N(2) und C(22) vertauscht wurden, eindeutig zugeordnet werden ( $wR2$ -Werte: 6,15 / 6,69 / 7,19 / 7,76).

Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999*<sup>[11]</sup>, ergab, daß die Struktur von **21** die erste eines Di(organylseleno)phosphinoxids  $(\text{C-Se})_2\text{P(=O)-C}$  ist; auch entsprechende Strukturen mit P–S- oder P–Se-Doppelbindung sind in der Datenbank nicht enthalten.

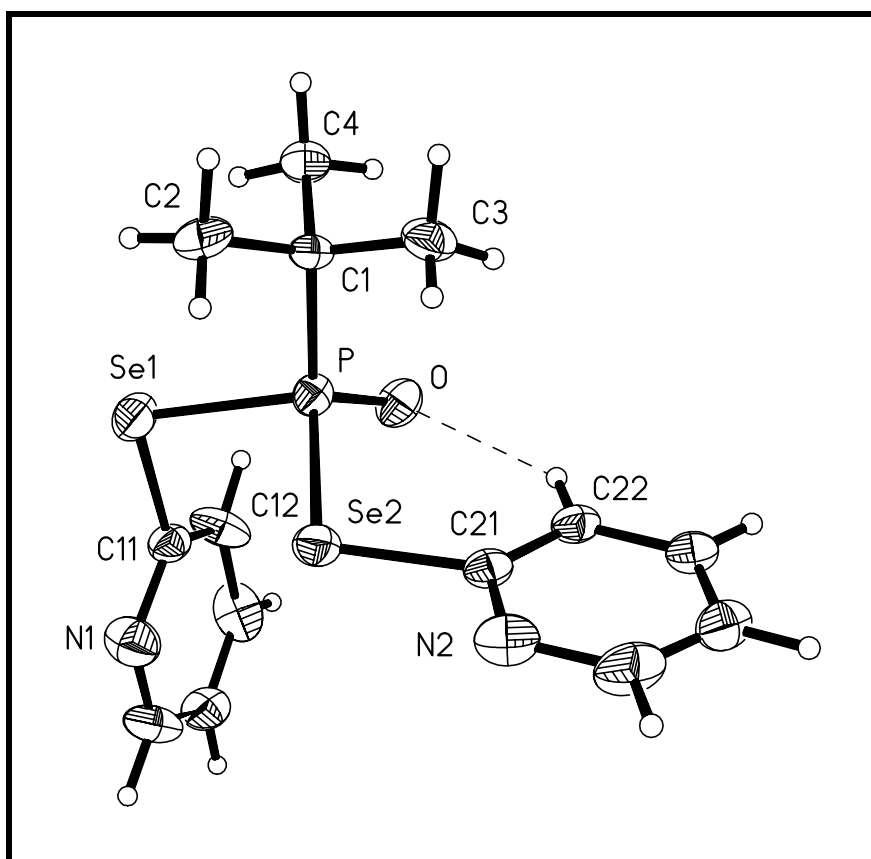


Abb. 4.16.: Kristallstruktur von  $\text{tertBuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**), Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Atomradien.

Die Atome H(22) und O sind durch eine nichtklassische intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (des Typs C–H···O) miteinander verbunden ( $\text{H}\cdots\text{O} = 245 \text{ pm}$ ). Weitere nichtklassische H–Brücken des selben Typs befinden sich zwischen den Atomen H(23) und O von zwei benachbarten Molekülen ( $\text{H}\cdots\text{O} = 259 \text{ pm}$ ), so daß die beiden Moleküle Dimere bilden (Abb. 4.17.). Da das O–Atom als Akzeptor für zwei H–Brücken fungiert, ergibt sich eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung.

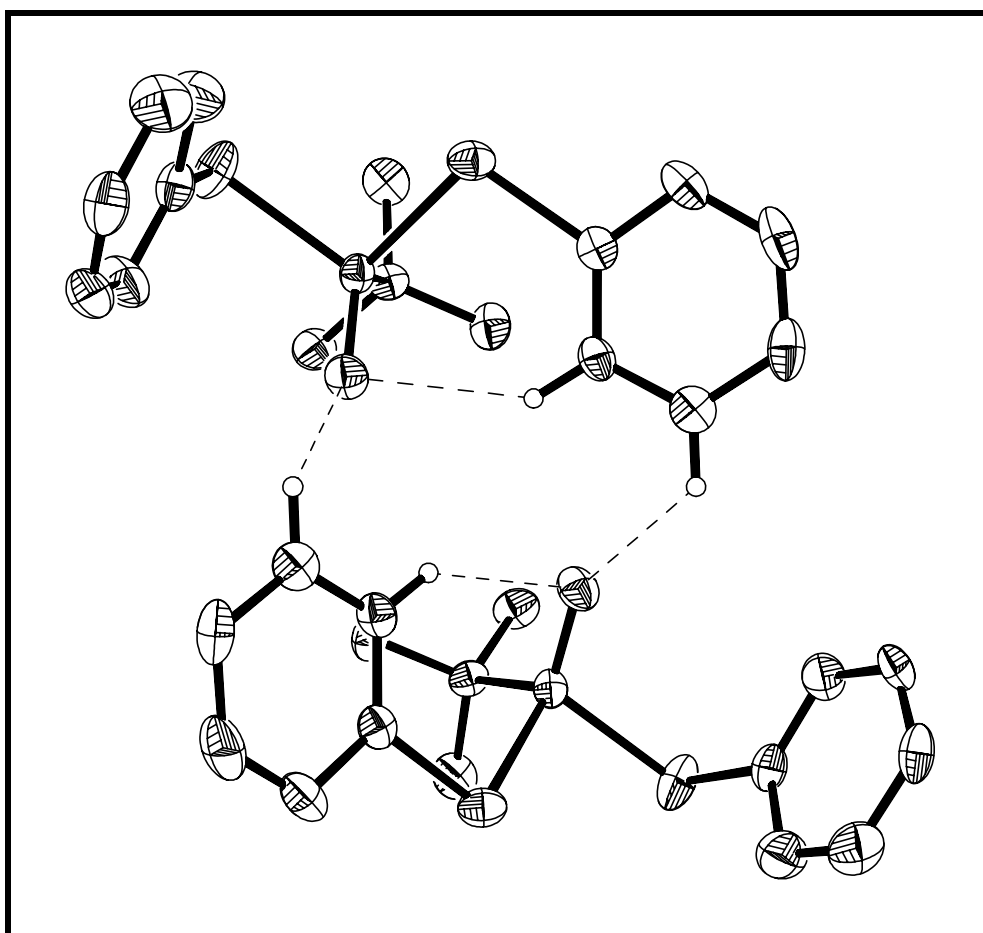


Abb. 4.17.: Dimerbildung von **21** durch Ausbildung nichtklassischer intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, an den H–Brücken beteiligte Wasserstoffatome mit willkürlichen Atomradien, zur besseren Übersicht ohne die nicht an den H–Brücken beteiligten Wasserstoffatome.



**Tabelle 4.17. Wasserstoffbrückenbindungen von **21** [pm] und [°].**

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(22)–H(22)...O	95	245	325.0(5)	142.2
C(23)–H(23)...O#1	95	259	317.7(5)	120.1

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1:  $-x+1, y, -z+1/2$

Das P–Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die drei P–Bindungswinkel, in denen die P–O–Doppelbindung einen Schenkel bildet, im Einklang mit dem VSEPR–Modell am größten sind ( $\text{O–P–Se}(1) = 116.19(12)^\circ$  /  $\text{O–P–Se}(2) = 114.46(12)^\circ$  /  $\text{O–P–C}(1) = 113.8(2)^\circ$ ). Da neben dem O–Atom mit seiner Doppelbindung zum P auch die <sup>tert</sup>Bu–Gruppe aufgrund ihres sterischen Anspruches einen großen Platzbedarf aufweist, wird ein mit  $97.94(4)^\circ$  sehr kleiner Winkel  $\text{Se}(1)–\text{P–Se}(2)$  erzwungen, der auch einen deutlich unter der Summe der *van der Waals*–Radien ( $400 \text{ pm}^{[35]}$ ) liegenden intramolekularen  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Abstand ( $339,70(7) \text{ pm}$ ) verursacht. Die anderen Bindungswinkel am Phosphor  $\text{C}(1)–\text{P–Se}(1)$  und  $\text{C}(1)–\text{P–Se}(2)$  betragen  $103.82(13)^\circ$  und  $109.05(13)^\circ$ .

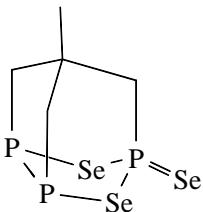
In der ähnlichen Verbindung  $[\text{tertBuP}(=\text{Se})(\mu\text{–Se})]_2$ <sup>[149]</sup> ist die Bindungssituation am P–Atom vergleichbar:

Tab.: 4.18.: P–Bindungswinkel [°] von **21** im Vergleich mit den entsprechenden Winkeln in  $[\text{tertBuP}(=\text{Se})(\mu\text{–Se})]_2$ <sup>[149]</sup>.

<sup>tert</sup> BuP(=O)(2–SePy) <sub>2</sub> ( <b>21</b> )		$[\text{tertBuP}(=\text{Se})(\mu\text{–Se})]_2$	
O=P–Se(1)	116,19(12)	Se=P–Se	115,8(1)
O=P–Se(2)	114,46(12)	Se=P–Se	115,8(1)
O=P–C(1)	113,8(2)	Se=P–C	113,9(4)
C(1)–P–Se(2)	109,05(13)	C–P–Se	106,5(2)
C(1)–P–Se(1)	103,82(13)	C–P–Se'	106,5(2)
Se(1)–P–Se(2)	97,94(4)	Se–P–Se'	96,5(1)

Die P–Se–Bindungslängen von **21** zeigen unter Berücksichtigung der z.T. erheblichen Unterschiede in den chemischen Umgebungen der P– und Se–Atome relativ gute Übereinstimmung mit P–Se–Einfachbindungslängen in Vergleichsverbindungen, die das Fragment  $R^1(R^2X^1)P(=X^2)SeR^3$  ( $X$  = Chalkogen) enthalten (Tab. 4.19.).

Tab. 4.19.: P–Se–Bindungslängen von **21** und vergleichbaren Strukturen.

Verbindung	X=P–Se–Bindungslängen [pm] / X = Chalkogen	Literatur
$tert\text{-BuP}(=O)(2\text{-SePy})_2$ ( <b>21</b> )	224,68(11) / 225,62(12)	
$[tert\text{-BuP}(=Se)(\mu\text{-Se})]_2$	symmetriebedingt alle 226,9(2)	149
	223,3(2) / 222,9(2)	150
$PhCH(CH_3)NHP(=O)(OMe)SeMe$	221,6(3) / 220,8(3) <sup>a)</sup>	151
$Me_2C(CH_2O)_2P(=Se)SeMe$	222,7(1)	152

a) zwei Enantiomere

Der Wert für die P–O–Bindungslänge von **21** (147,0(3) pm) entspricht einer P–O–Doppelbindung. Er liegt zwischen den Durchschnittswerten für P–O–Doppelbindungen von Verbindungen  $C_3P=O$  ( $148,9 \pm 1,0$  ppm) und  $(C-O)_3P=O$  ( $144,9 \pm 0,7$  ppm)<sup>[38]</sup>.

Die beiden P–Se–C–Winkel von **21** weichen sehr stark voneinander ab ( $P-Se(1)-C(11) = 95,28(12)^\circ$  und  $P-Se(2)-C(21) = 104,92(12)^\circ$ ). Der große Unterschied könnte auf Packungseffekte zurückzuführen sein. Eine andere Ursache könnte aber auch in der Beeinflussung des P–Se(2)–C(21)–Winkels durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbrückenbindung zwischen den Atomen H(22) und O liegen. Vielleicht wird in dem durch die H–Brücke geschlossenen Sechsring H(22)–C(22)–C(21)–Se(2)–P–O eine Ringspannung erzeugt, die zur Vergrößerung des im Vergleich mit den anderen Ringwinkeln flexibleren Winkels P–Se(2)–C(21) führt. Für die Aufweitung des

P–Se(2)–C(21)–Winkels durch die Einflüsse der intramolekularen H–Brücke spricht, daß der nicht durch eine H–Brücke beeinflusste P–Se(1)–C(11)–Winkel nur geringfügig von P–Se–C–Winkeln anderer Strukturen abweicht (Tab.4.19.).

Tab.4.20.: P–Se–C–Bindungswinkel in **21** und vergleichbaren Strukturen.

Verbindung	P–Se–C–Winkel [°]	Literatur
<sup>tert</sup> BuP(=O)(2–SePy) <sub>2</sub> ( <b>21</b> ) / P–Se(2)–C(21)	104,92(12)	
<b>21</b> / P–Se(1)–C(11)	95,28(12)	
PhCH(CH <sub>3</sub> )NHP(=O)(OMe)SeMe	98,1(3) / 98,3(5)	151
Me <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> P(=Se)SeMe	98,2(1)	152
P(SePh) <sub>3</sub>	97,6(2)	23

Die Se–C–Bindungslängen von **21** (193,3(4) und 195,1(4) pm) entsprechen den Bindungslängen in 2,2'–PySeSePy (193,2(6) und 193,4(6) pm)<sup>[19]</sup> und P(SePh)<sub>3</sub> (192,5(6) pm)<sup>[23]</sup>.

Die beiden Pyridinringe sind planar (größte Abweichungen von den idealen Ebenen 1,15 und 0,73 pm für C(12) und N(2)). Die Ringbindungswinkel an den N–Atomen (115,9(4)° und 115,3(4)°) sind wie im Pyridin<sup>[95]</sup> kleiner als 120°.

**Tabelle 4.21. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und winkel [°] von 21.**

P–O	147.0(3)	C(14)–C(15)	137.9(6)
P–C(1)	184.3(4)	C(15)–N(1)	134.7(5)
P–Se(1)	224.68(11)	Se(2)–C(21)	195.1(4)
P–Se(2)	225.62(12)	C(21)–N(2)	133.8(5)
Se(1)–C(11)	193.3(4)	C(21)–C(22)	136.9(5)
C(11)–N(1)	133.6(5)	C(22)–C(23)	136.8(5)
C(11)–C(12)	136.3(6)	C(23)–C(24)	137.0(5)
C(12)–C(13)	136.6(6)	C(24)–C(25)	136.0(6)
C(13)–C(14)	135.4(6)	C(25)–N(2)	134.7(5)
O–P–C(1)	113.80(2)	C(13)–C(14)–C(15)	117.8(4)
O–P–Se(1)	116.19(12)	N(1)–C(15)–C(14)	123.6(4)
C(1)–P–Se(1)	103.82(13)	C(11)–N(1)–C(15)	115.9(4)
O–P–Se(2)	114.46(12)	C(21)–Se(2)–P	104.92(12)
C(1)–P–Se(2)	109.05(13)	N(2)–C(21)–C(22)	124.7(4)
Se(1)–P–Se(2)	97.94(4)	N(2)–C(21)–Se(2)	110.4(3)
C(11)–Se(1)–P	95.28(12)	C(22)–C(21)–Se(2)	124.9(3)
N(1)–C(11)–C(12)	124.1(4)	C(23)–C(22)–C(21)	117.5(4)
N(1)–C(11)–Se(1)	115.4(3)	C(22)–C(23)–C(24)	120.0(4)
C(12)–C(11)–Se(1)	120.4(3)	C(25)–C(24)–C(23)	118.1(4)
C(11)–C(12)–C(13)	118.0(4)	N(2)–C(25)–C(24)	124.3(4)
C(14)–C(13)–C(12)	120.5(4)	C(21)–N(2)–C(25)	115.3(4)

## 4.7. Komplexe mit $\text{tert-Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ (**19**) und $\text{tert-BuP}(2\text{-SePy})_2$ (**20**) als Liganden

Die Verbindungen **19** und **20** mit ihren unterschiedlichen potentiellen Donoratomen sind als Chelatliganden für eine interessante Komplexchemie prädestiniert. Vier Ziele wurden bei der Darstellung der neuen Komplexverbindungen verfolgt:

- 1.) die Komplexstabilisierung von **20**, um ein analysenreines Derivat der Verbindung zu isolieren (**20** wurde nur  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen / vgl. Kap. 4.6.)
- 2.) Aufklärung der Bindungsverhältnisse bzw. welche der angebotenen Donoratome koordinative Bindungen zum Akzeptormetall bilden
- 3.) Durchführung von Röntgenstrukturanalysen der neuen Komplexe
- 4.) Aufnahme und Vergleich von  $^{77}\text{Se}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten

### 4.7.1. Darstellung

Für die Darstellung von neuen Komplexen war es wichtig, geeignete Akzeptoren für die Chelatliganden zu finden.

Für die Umsetzung mit **19** bieten sich CuBr und AgBr, die in  $\text{CH}_3\text{CN}$  labile löslich Komplexe bilden, an, da durch unterschiedliche Koordinationszahlen der Metallatome und durch die Ausbildung von koordinativen Metall–Brom–Bindungen mit endständigen oder überbrückten Br–Atomen bzw. von Komplexsalzen mit Bromid als Anion eine Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen entstehen können (Abb. 4.18.). Durch die große Zahl von Komplexierungsmöglichkeiten kann dabei eine maximale Zahl der angebotenen Donoratome von **19** für eine koordinative Bindung genutzt werden. Durch den Austausch des nach dem HSAB-Konzept harten Cu–Atomes durch das weichere Ag–Atom bestand außerdem die Möglichkeit, daß sich unterschiedliche Komplexe bilden.

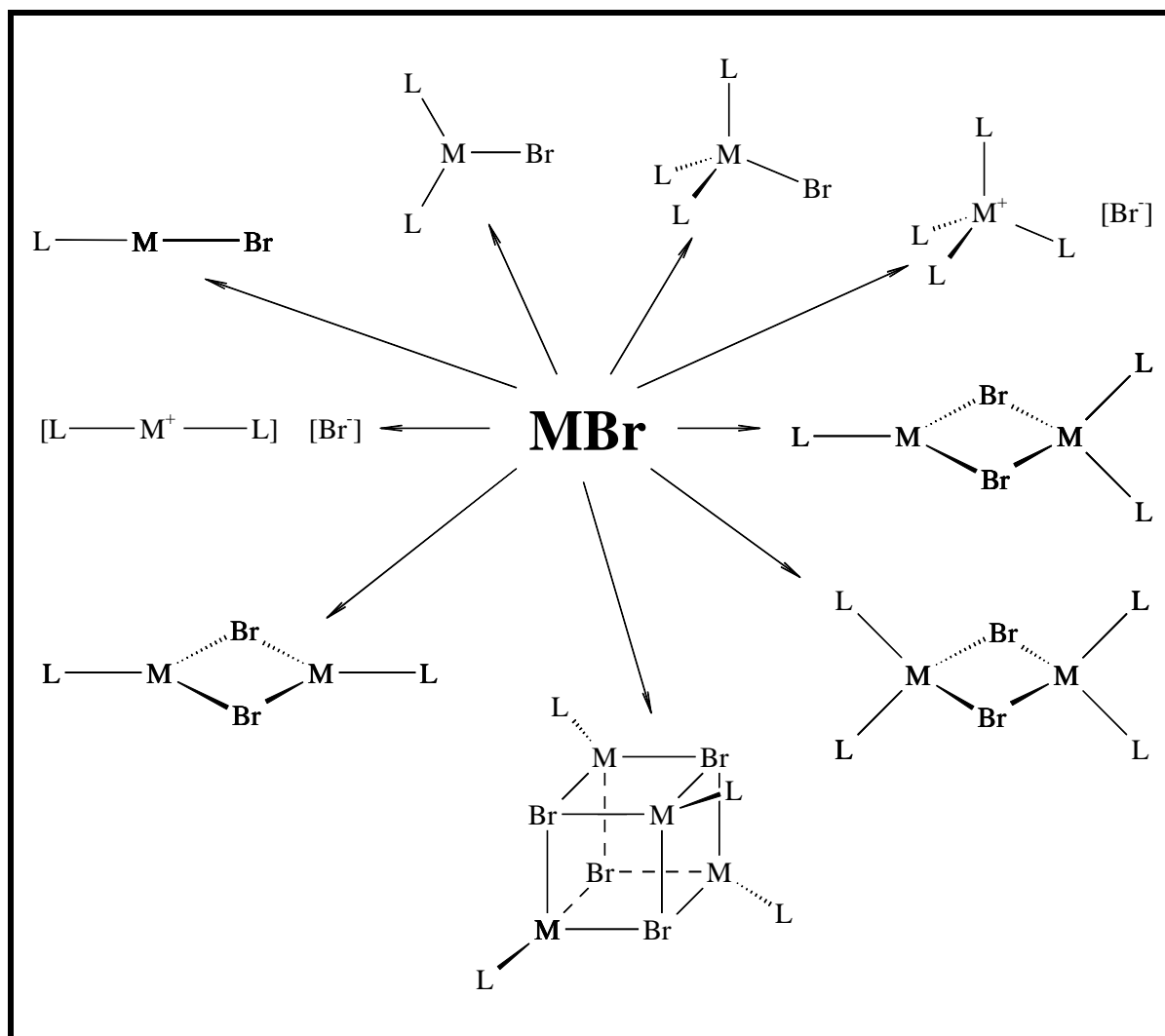


Abb. 4.18.: Ausgewählte Möglichkeiten der Komplexbildung von MBr (M = Cu, Ag).

Sowohl CuBr als auch AgBr bilden mit einem Äquivalent von **19** über das P- und das N-Atom des Liganden gebundene Chelatkomplexe. Im Feststoff liegen dabei die über die Br-Atome verknüpften Dimere  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-Cu(\mu-Br)]_2$  (**22**) bzw.  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-Ag(\mu-Br)]_2$  (**23**) vor (Abb. 4.19. / Nachweis durch Röntgenstrukturanalysen, Kap. 4.7.2.2. und 4.7.2.3.). In Lösung sind Gleichgewichte von Dimeren und Monomeren vorstellbar (z.B. fielen bei der Kristallisation von  $(Ph_3P)_2AgBr$  aus Pyridin für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[(Ph_3P)_2AgBr]$  und  $[\{(Ph_3P)_2AgBr\}_2 \cdot 2py] an^{[153]}$ ).

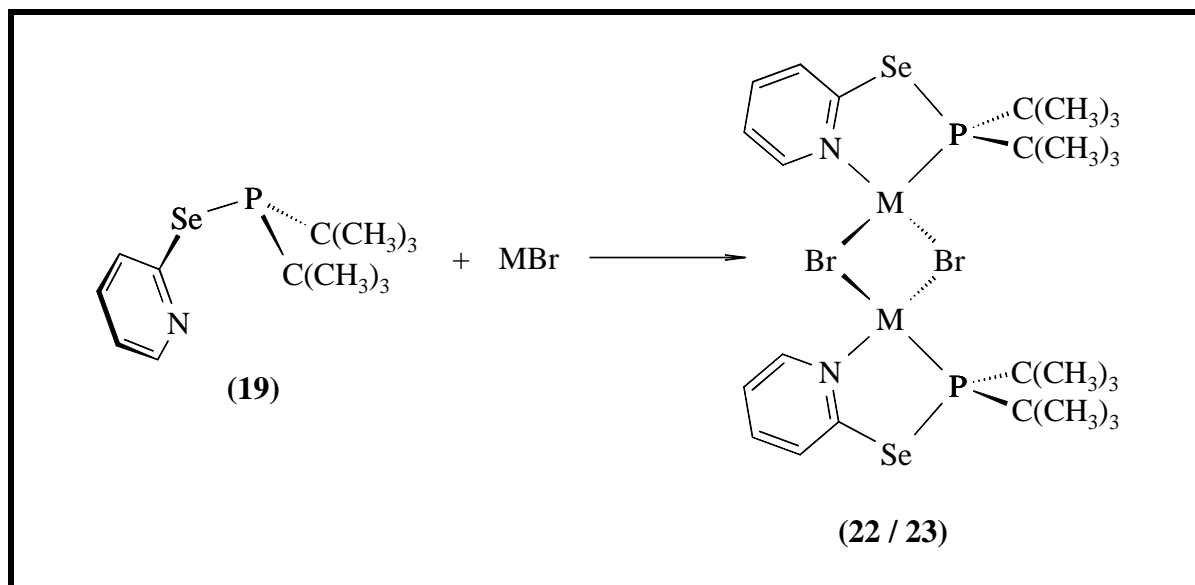


Abb. 4.19.: Darstellung von  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-M(\mu-Br)]_2$   
(**22**:  $M = Cu$  / **23**:  $M = Ag$ ).

Zum Vergleich wurde auch Gold als Akzeptormetall angeboten. Als Edukt diente hierbei der labile Komplex  $thtAuCl$  ( $tht$  = Tetrahydrothiophen). Aufgrund der häufig auftretenden Koordinationszahl zwei und des nach dem *HSAB*-Konzept weichen Charakters des  $Au$ -Atoms war eine andere Koordinationschemie zu erwarten. Durch eine Röntgenstrukturanalyse (Kap. 4.7.2.4.) konnte dementsprechend auch die Bildung des monomeren Komplexes  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-P-AuCl]$  (**24**), in dem das  $Au$ -Atom linear durch das  $Cl$ - und das  $P$ -Atom des Liganden **19** koordiniert ist, nachgewiesen werden. Allerdings bestehen zum  $N$ -Atom des Pyridinringes im Feststoff noch kurze Kontakte.

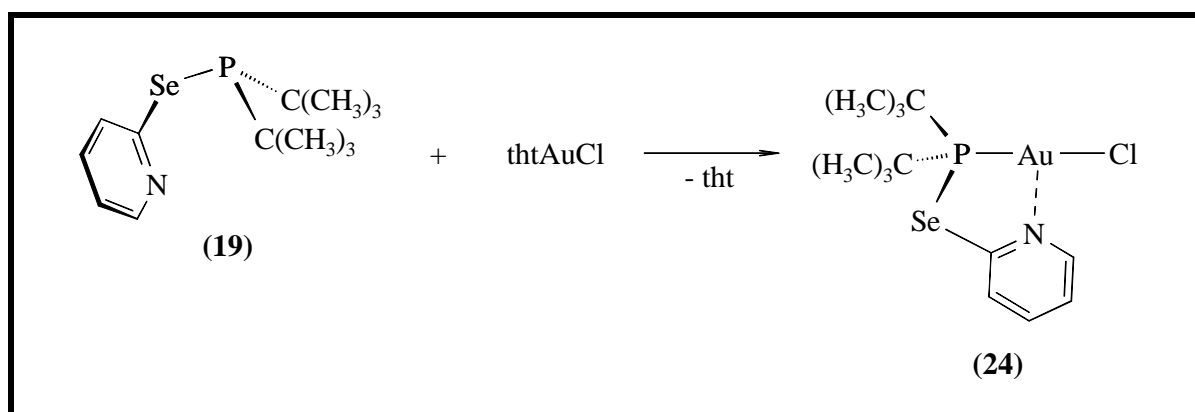


Abb. 4.20.: Darstellung von  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-P-AuCl]$  (**24**).

Da anzunehmen war, daß auch der Ligand **20** über das P– und die N–Atome komplexieren würde, mußte ein geeigneter Akzeptor gefunden werden, der drei freie Koordinationsstellen an den für die Bindung des Liganden geometrisch richtigen Stellen besitzt. Da die Umsetzung *in situ* erfolgt (vgl. Kap. 4.6.1.), sollte der Akzeptor außerdem möglichst unpolar sein, um eine säulenchromatographische Reinigung des Komplexes zu ermöglichen.

Beide Voraussetzungen werden durch das Mo(CO)<sub>3</sub>–Fragment, das in dem labilen Komplex C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Cycloheptatrien) enthalten ist, erfüllt. Die N–Atome von **20** können dabei die freien äquatorialen und das P–Atom die freie axiale Koordinationsstelle des oktaedrischen Mo–Komplexes einnehmen, so daß der Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N–2–Se)<sub>2</sub>(<sup>tert</sup>Bu)P}–N,N',P–Mo(CO)<sub>3</sub>] (**25**) entsteht. Durch die an das Mo gebundenen Carbonylgruppen (und durch die <sup>tert</sup>Bu–Gruppe des Liganden) wird der Komplex so unpolar, daß er säulenchromatographisch gereinigt werden kann.

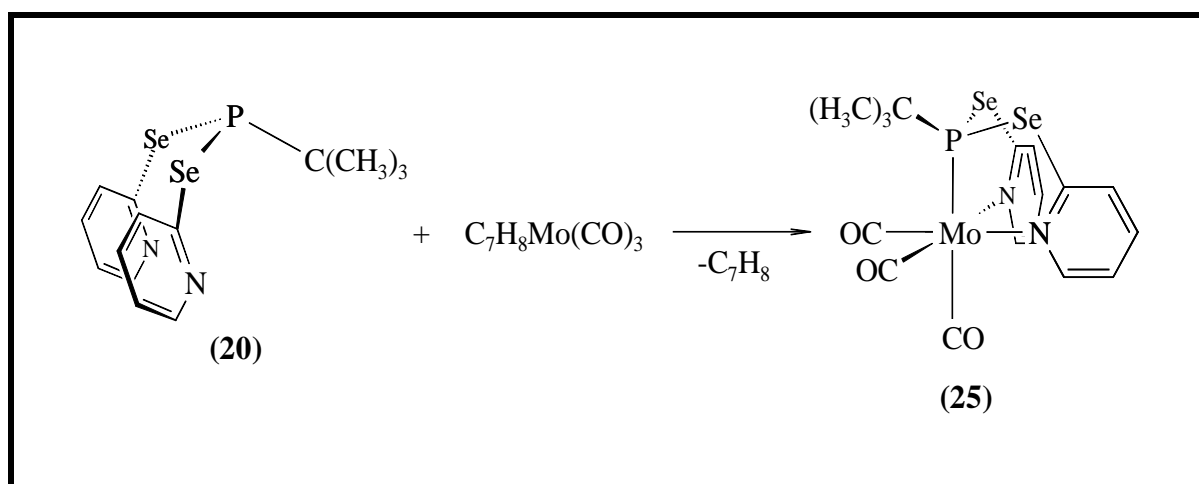


Abb. 4.21.: Darstellung von [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N–2–Se)<sub>2</sub>(<sup>tert</sup>Bu)P}–N,N',P–Mo(CO)<sub>3</sub>] (**25**).



### 4.7.2. Analytik

Die Komplexe **22** bis **25** konnten  $^1\text{H}$ –,  $^{13}\text{C}$ –,  $^{31}\text{P}$ – und  $^{77}\text{Se}$ –NMR–spektroskopisch (Kap. 4.7.2.1.), elementaranalytisch, massenspektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen (Kap. 4.7.2.2. bis 4.7.2.5.) charakterisiert werden.

Im Massenspektrum von **22** zeigt sich als Molekülpeak mit 31–prozentiger Intensität zum Basispeak das Monomer[ $\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}\}-N,P\text{-CuBr}$ ], im Spektrum von **23** sind nur kleinere Komplexfragmente zu erkennen.

Zum Nachweis der Carbonylgruppen wurde von einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lösung von **25** zusätzlich ein IR–Spektrum aufgenommen, in dem sich starke bis sehr starke Banden bei  $\nu = 1931$ , 1839 und  $1815\text{ cm}^{-1}$  zeigen.

#### 4.7.2.1. Diskussion der $^{31}\text{P}$ – und $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren

In den  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektren von **22** und **23** zeigt sich jeweils ein Singulett mit sehr großer Linienbreite, was auf folgende Effekte zurückzuführen ist:

Kupfer besteht aus den beiden NMR–aktiven Kernen  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  mit natürlichen Häufigkeiten von 69,09 % und 30,91 %. Beide Kerne haben einen Kernspin von  $I = 3/2$  und damit ein Quadrupolmoment. Dieses korreliert direkt mit der Linienbreite<sup>[154]</sup>.

Silber besteht ebenfalls aus zwei NMR–aktiven Kernen:  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$ , allerdings jeweils mit dem Kernspin  $I = 1/2$ . Im  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektrum von **23** wären also, von den  $^{77}\text{Se}$ –Satelliten abgesehen, zwei Dubletts zu erwarten. Da aber die P–Ag–Bindung labil ist, kommt es in Lösung zu Dissoziation und Austausch zwischen freiem und gebundenem Phosphin. Dies bewirkt die rasche Einstellung eines Gleichgewichtes, so daß nur ein breites Singulett zu beobachten ist<sup>[155]</sup>.

Die  $^1J_{\text{Se-P}}$ –Kopplungskonstanten sind aus oben genannten Gründen nur aus den gut aufgelösten  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren zugänglich.

Tieftemperatur– $^{31}\text{P}$ –NMR–Messungen, die zu besser aufgelösten Spektren führen könnten, sind aufgrund der geringen Löslichkeit der Komplexe **22** und **23** nicht möglich.

In Tab. 4.22. sind die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen sowie die  $^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **22** bis **24** und zum Vergleich des freien Liganden **19** aufgelistet.

Tab. 4.22.:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten der Komplexe **22** bis **24** und des freien Liganden **19**.

Verbindung	$^{31}\text{P}$ -NMR: $\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>	$^{77}\text{Se}$ -NMR: $\delta$ (ppm) <sup>b)</sup>	$^1\text{J}_{\text{Se-P}}$ (Hz)
$\text{tert-Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>19</b> )	90,33 <sup>c)</sup>	271,0 <sup>c)</sup>	235
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-Se})(\text{tert-Bu})_2\text{P}\} \text{-}N,P\text{-Cu}(\mu\text{-Br})]_2$ ( <b>22</b> )	72,43 <sup>c)</sup>	520,4 <sup>d)</sup>	240
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-Se})(\text{tert-Bu})_2\text{P}\} \text{-}N,P\text{-Ag}(\mu\text{-Br})]_2$ ( <b>23</b> )	84,72 <sup>c)</sup>	470,2 <sup>d)</sup>	274
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-Se})(\text{tert-Bu})_2\text{P}\} \text{-}P\text{-AuCl}]$ ( <b>24</b> )	117,32 <sup>c)</sup>	501,0 <sup>d)</sup>	322

a) gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. / b) gegen  $\text{Me}_2\text{Se}$  ext. / c)  $\text{CDCl}_3$  / d)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Beim Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten fällt auf, daß die Resonanzen mit steigender Ordnungszahl des Akzeptormetalls zu tiefem Feld verschoben sind. Dies widerspricht dem allgemeinen Trend, nach dem sich die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen von gleichen Phosphinkomplexen einer Gruppe aufgrund der größeren Elektronendichte und damit der stärkeren Abschirmung des P-Atomes mit steigender Ordnungszahl des Metallatoms zu hohem Feld verschieben. Der Widerspruch im Verlauf der chemischen Verschiebungen ist wahrscheinlich auf die unterschiedlich starken Metall-Stickstoffbindungen zurückzuführen (aufgrund der hohen Affinität des Kupfers zum Stickstoff ist die Cu–N-Bindung von **22** am stärksten, zwischen dem Gold- und dem Stickstoffatom in **24** besteht lediglich ein schwacher Kontakt). Durch eine starke koordinative Metall-Stickstoffbindung wird die Elektronendichte am Metallatom erhöht. Dies führt zu einer verstärkten Metall-Phosphor-Rückbindung, d.h. das P-Atom wird stärker abgeschirmt, was eine Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals zum höheren Feld zur Folge hat.

Die durch die Metall-Stickstoffbindungen verstärkten Metall-Phosphor-Rückbindungen in **22** und **23** könnten auch als Ursache dafür angesehen werden, daß ihre

$^{31}\text{P}$ –NMR–Verschiebungen sogar im Vergleich mit dem Signal des freien Liganden hochfeldverschoben sind. Das  $^{31}\text{P}$ –NMR–Signal von **24** liegt dagegen aufgrund der durch die koordinative P–Au–Bindung hervorgerufenen Entschirmung des P–Atoms wie zu erwarten im tieferen Feld (vgl.  $\text{Ph}_3\text{P}$ :  $\delta = -6$  ppm und  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$ :  $\delta = +33,8$  ppm (jeweils in  $\text{CDCl}_3$  gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.)<sup>[126, 156]</sup>).

Die  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Verschiebungen der Komplexe **22** bis **24** befinden sich, verglichen mit dem freien Liganden **19**, im deutlich tieferen Feld. Dies ist auf die durch die koordinativen Bindungen im gesamten Liganden hervorgerufene Verringerung der Elektronendichte zurückzuführen, die auch zur Entschirmung der Se–Atome in den Komplexen führt.

Die  $^1\text{J}_{\text{P–Se}}$ –Kopplungskonstanten der Komplexe **22** bis **24** sind mit der von **19** und denen anderer Verbindungen mit P–Se–Einfachbindungen vergleichbar (vgl. Kap. 4.6.2.1.).

Im Gegensatz zu den  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektren der Komplexe **22** und **23** und ihres freien Liganden **19** (siehe oben) ist das Resonanzsignal von **25** ( $\delta = 155,87$  ppm) im Vergleich mit dem des freien Liganden **20** ( $\delta = 101,01$  ppm) deutlich zu tiefem Feld verschoben. Offensichtlich kann hier die durch die koordinative P–Mo–Bindung hervorgerufene starke Entschirmung des P–Kernes nicht durch die Rückbindung kompensiert werden. Allerdings muß man berücksichtigen, daß die  $^{31}\text{P}$ –NMR–Spektren von **20** und **25** in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln gemessen wurden (**20**: THF–Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ –Kapillare / **25**:  $\text{D}_6$ –Aceton).

Im  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektrum von **25** zeigt sich ein Dublett für die beiden äquivalenten Se–Atome bei  $\delta = 761,1$  ppm. Verglichen mit den chemischen Verschiebungen der Komplexe **22** bis **24** (vgl. Tab. 4.22.) ist das Resonanzsignal von **25** damit deutlich zu tiefem Feld verschoben. Ein  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektrum des freien Liganden **20** steht zum Vergleich nicht zur Verfügung.

Die  $^1\text{J}_{\text{P–Se}}$ –Kopplungskonstante von **25** (257,1 Hz) ist mit den Kopplungskonstanten der Komplexe **22** bis **24** und denen anderer Verbindungen mit P–Se–Einfachbindungen vergleichbar (vgl. Kap. 4.6.2.1.).

#### 4.7.2.2. Kristallstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}]-N,P\text{-Cu}(\mu\text{-Br})_2$ (**22**)

Einkristalle von **22** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine Dichlormethanolösung als schwach gelbe Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P-1 und ist isostrukturell mit der entsprechenden Silberverbindung (Kap. 4.7.2.3.).

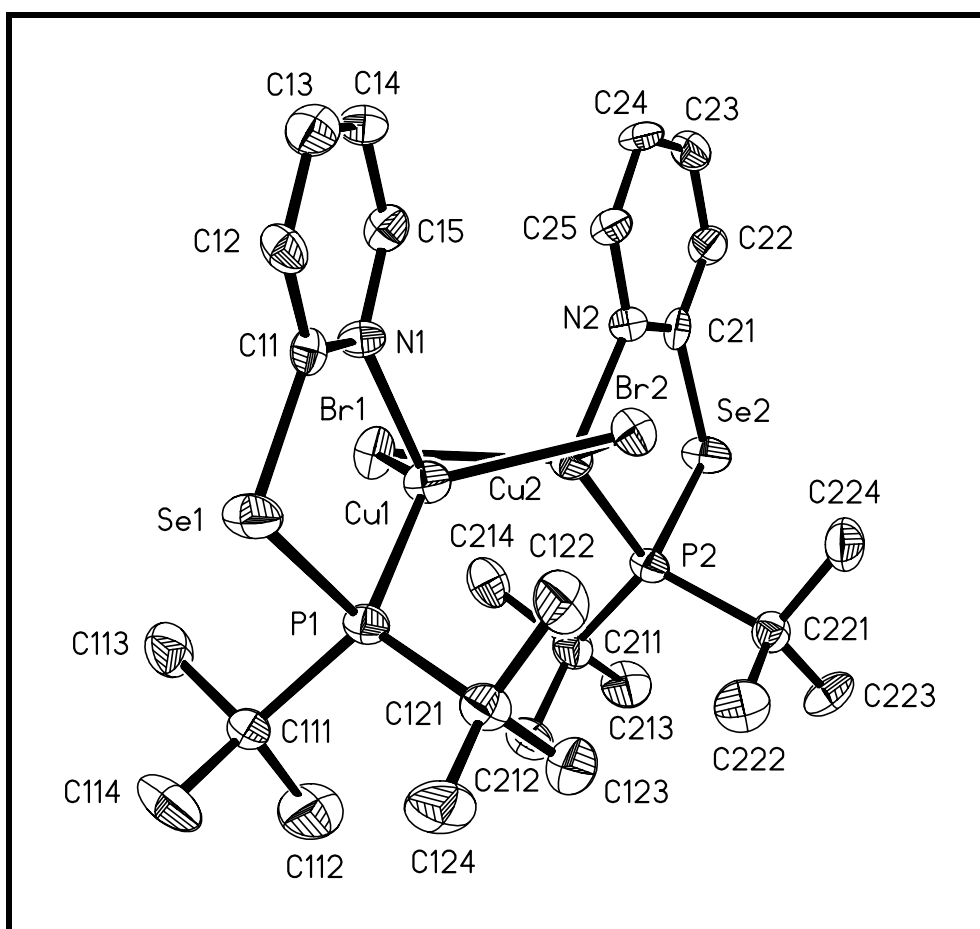


Abb. 4.22.: Kristallstruktur von  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}]-N,P\text{-Cu}(\mu\text{-Br})_2$  (**22**), ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

In Komplex **22** sind beide Cu–Atome verzerrt tetraedrisch (Cu–Bindungswinkel zwischen 94,74(14)° und 128,25(6)°) von je einem Chelatliganden  $^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$  (**19**) und zwei überbrückenden Br–Atomen umgeben. Die beiden Chelatliganden stehen dabei bezogen auf den resultierenden leicht gefalteten  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ –Ring (der Faltungswinkel zwischen den beiden CuBrCu–Flächen beträgt 20,25(5)°) in ‚cis‘–Stellung zueinander. Auf einer Seite des

$\text{Cu}_2\text{Br}_2$ –Ringes befinden sich demnach die beiden P–Atome mit den sperrigen  $\text{tertBu}$ –Gruppen, auf der anderen die beiden Pyridinringe.

Der  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ –Vierring kommt als Strukturelement sehr oft vor, wobei die  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ – und  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ –Abstände stark variieren können. Allerdings liegt der Ring symmetriebedingt meist planar vor. Tabelle 4.23. zeigt zum Vergleich die Geometrieparameter des  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ –Ringes von **22** und vergleichbaren Verbindungen, bei denen die Cu–Atome neben den Br–Atomen auch an P– und N–Atome komplexiert sind.

Tab. 4.23. Geometrieparameter des  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ –Ringes von **22** und ähnlichen Verbindungen.

Verbindung	Winkel zwischen den $\text{CuBrCu}$ –Flächen [°]	$\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ [pm]	$\text{Br}\cdots\text{Br}$ [pm]	$\text{Cu–Br}$ [pm]	Lit.
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N–2–Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}–\text{N,P–Cu}(\mu\text{–Br})_2]$ ( <b>22</b> )	20,25(5)	314,30(11)	377,66(10)	245,96(10) bis 249,77(10)	
$[(\text{py})(\text{Ph}_3\text{P})\text{CuBr}]_2$	0	294,8(2)	409,5(2)	250,7(2) und 253,8(2)	157, 158
$[\text{CuBr}[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me–}o)](p\text{–CNpy})]_2$	0	320,1(2)	390,4(1)	249,1(1) und 255,7(1)	159
$[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(p\text{–CNpy})]_2$	0	310,6(2)	399,6(2)	248,6(2) und 254,2(2)	158, 159
$[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{pip})]_2$	0	336,2(2)	404,5(2)	247,6(2) und 277,5(2)	159
$[(o\text{–tol})_3\text{PCuBr}]_2^{\text{a)}$	0	310,9(1) 320,0(6)	371,6(1) 361,7(6)	239,1(7) bis 243,8(5)	160
$[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})]_2$	0	341,4(1)		252,0(1) und 257,3(1)	161

a) aus zwei Modifikationen

Die Cu–Br–Bindungslängen und die Cu...Cu– bzw. Br...Br–Abstände von **22** liegen im Bereich der angegebenen Vergleichswerte. Der Cu...Cu–Abstand (314,30(11) pm) ist größer als die Summe der *van der Waals*–Radien (280 pm<sup>[162]</sup>) und damit zu lang für signifikante zwischenatomare Kontakte. Der Br...Br–Kontakt (377,66(10) pm) ist kürzer als die Summe der *van der Waals*–Radien (390 pm)<sup>[35]</sup>, was auf bindende Wechselwirkungen hindeuten könnte.

Durch die Komplexierung der Cu–Atome mit den Chelatliganden (die Bißwinkel P–Cu–N betragen 95,11(14) und 94,74°) bilden sich annähernd planare Cu–P–Se–C–N–Fünfringe (maximale Abweichungen von den idealen Flächen: 12,17 pm für C(11) und 7,50 pm für P(2)). Die beiden idealen Fünfringsflächen sind koplanar, der Schnittwinkel beider Flächen beträgt nur 3,6°. Die Cu...Se–Abstände (344,77(11) pm und 346,25(11) pm) in den Fünfringen sind geometriebedingt und zu lang für Wechselwirkungen (Summe der *van der Waals*–Radien von Se und Cu = 340 pm<sup>[35, 162]</sup>). Die Klammerwirkung durch die koordinativen Bindungen der Chelatliganden bewirkt, daß die relativ flexiblen Bindungswinkel der Se–Atome (99,31(17)° und 99,6(2)°) kleiner als der optimale Tetraederwinkel sind.

Die Cu–P–Bindungslängen (220,15(17) und 220,09(17) pm) stimmen gut mit denen in der vergleichbaren Struktur von [<sup>tert</sup>Bu<sub>3</sub>PCu]<sub>4</sub> (222,8(3) / 222,8(4) pm<sup>[163]</sup>) überein; die Cu–N–Bindungslängen (210,9(4) und 210,4(5) pm) befinden sich innerhalb der Standardabweichungen von bisher bestimmten Pyridin–N–Cu–Bindungslängen (207,0 ± 7,2 pm<sup>[164]</sup>).

Die P–Se–Bindungslängen im Liganden (226,41(17) und 226,92(17) pm) liegen im gleichen Bereich wie die von P(SePh)<sub>3</sub> und weiterer vergleichbarer Strukturen (Tab. 4.24.).

Auch die Se–C–Bindungslängen von **22** (191,8(6) und 192,7(6) pm) sind mit denen in ähnlichen Strukturen vergleichbar (**21**: 193,3(4) und 195,1(4) pm / vgl. Kap. 4.6.2.; 2,2'–PySeSePy: 193,2(6) und 193,4(6) pm<sup>[19]</sup>; Py–2–Se–*p*–CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>–2–SePy: 190,9(4) pm<sup>[96]</sup> und P(SePh)<sub>3</sub>: 192,5(6) pm<sup>[23]</sup>).

Tab. 4.24.: P–Se–Bindungslängen von **22** und vergleichbaren Strukturen.

Verbindung	P–Se [pm]	Lit.
$[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\} -N,P-Cu(\mu-Br)]_2$ ( <b>22</b> )	226,41(17) / 226,92(17)	
$P(SePh)_3$	symmetriebedingt alle 227,1(2)	23
$[(CO)_6Fe_2(\mu-SePh)\{\mu-P(SePh)^{iso}Pr\}]$	226,9(2)	139
$[(CO)_5CrPPh_2SePPh_2]$	Cr– <u>P</u> – <u>Se</u> : 226,7(2) / Cr–P– <u>Se</u> –P: 229,4(2)	127
$[\{(CO)_5CrPPh_2\}_2Se]$	symmetriebedingt beide 227,3(2)	127
$[\{(CO)_5Cr\}(PPh_2)_2Se]$	227,9(3) / 228,0(3)	127
$[\{(CO)_5CrPhP\}_2Se_3]$	P–Se–Se–P: 226,0(2) / 226,5(2)  P–Se–P: 228,2(2) / 228,6(2)	165

Tabelle 4.25. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **22**.

Cu(1)–N(1)	210.9(4)	C(15)–N(1)	135.1(6)
Cu(1)–P(1)	220.15(17)	Cu(2)–N(2)	210.4(5)
Cu(1)–Br(1)	245.96(10)	Cu(2)–P(2)	220.09(17)
Cu(1)–Br(2)	249.77(10)	Cu(2)–Br(2)	247.73(10)
Br(1)–Cu(2)	248.43(10)	P(2)–C(221)	187.8(6)
P(1)–C(121)	188.3(6)	P(2)–C(211)	189.1(6)
P(1)–C(111)	189.6(6)	P(2)–Se(2)	226.92(17)
P(1)–Se(1)	226.41(17)	Se(2)–C(21)	192.7(6)
Se(1)–C(11)	191.8(6)	C(21)–N(2)	134.2(7)
C(11)–N(1)	134.4(6)	C(21)–C(22)	138.4(7)
C(11)–C(12)	137.7(7)	C(22)–C(23)	137.3(7)
C(12)–C(13)	137.0(7)	C(23)–C(24)	138.1(8)
C(13)–C(14)	137.9(8)	C(24)–C(25)	138.3(7)
C(14)–C(15)	136.2(7)	C(25)–N(2)	134.8(6)

**Tab. 4.26.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 22.**

N(1)–Cu(1)–P(1)	95.11(14)	N(2)–Cu(2)–P(2)	94.74(14)
N(1)–Cu(1)–Br(1)	108.59(13)	N(2)–Cu(2)–Br(2)	101.43(13)
P(1)–Cu(1)–Br(1)	128.25(6)	P(2)–Cu(2)–Br(2)	122.65(6)
N(1)–Cu(1)–Br(2)	101.54(13)	N(2)–Cu(2)–Br(1)	112.05(13)
P(1)–Cu(1)–Br(2)	120.64(6)	P(2)–Cu(2)–Br(1)	124.62(6)
Br(1)–Cu(1)–Br(2)	99.25(3)	Br(2)–Cu(2)–Br(1)	99.14(3)
Cu(1)–Br(1)–Cu(2)	78.95(3)	Cu(2)–Br(2)–Cu(1)	78.36(3)
C(121)–P(1)–C(111)	112.5(3)	C(221)–P(2)–C(211)	113.0(3)
C(121)–P(1)–Cu(1)	117.4(2)	C(221)–P(2)–Cu(2)	114.6(2)
C(111)–P(1)–Cu(1)	118.9(2)	C(211)–P(2)–Cu(2)	120.2(2)
C(121)–P(1)–Se(1)	102.5(2)	C(221)–P(2)–Se(2)	103.8(2)
C(111)–P(1)–Se(1)	100.4(2)	C(211)–P(2)–Se(2)	100.0(2)
Cu(1)–P(1)–Se(1)	101.07(7)	Cu(2)–P(2)–Se(2)	101.52(7)
C(11)–Se(1)–P(1)	99.31(17)	C(21)–Se(2)–P(2)	99.6(2)
N(1)–C(11)–C(12)	122.5(5)	N(2)–C(21)–C(22)	123.1(5)
N(1)–C(11)–Se(1)	119.7(4)	N(2)–C(21)–Se(2)	120.1(4)
C(12)–C(11)–Se(1)	117.7(4)	C(22)–C(21)–Se(2)	116.8(4)
C(13)–C(12)–C(11)	119.3(6)	C(23)–C(22)–C(21)	118.8(6)
C(12)–C(13)–C(14)	118.6(6)	C(22)–C(23)–C(24)	120.1(6)
C(15)–C(14)–C(13)	119.5(6)	C(23)–C(24)–C(25)	116.9(6)
N(1)–C(15)–C(14)	122.7(6)	N(2)–C(25)–C(24)	124.8(6)
C(11)–N(1)–C(15)	117.3(5)	C(21)–N(2)–C(25)	116.3(5)
C(11)–N(1)–Cu(1)	121.8(4)	C(21)–N(2)–Cu(2)	123.2(4)
C(15)–N(1)–Cu(1)	119.8(4)	C(25)–N(2)–Cu(2)	120.5(4)



#### 4.7.2.3. Kristallstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}]-N,P\text{-Ag}(\mu\text{-Br})_2$ (**23**)

Einkristalle von **23** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine Dichlormethanolösung als farblose Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P-1 und ist isostrukturell mit der entsprechenden Kupferverbindung (Kap. 4.7.2.2.).

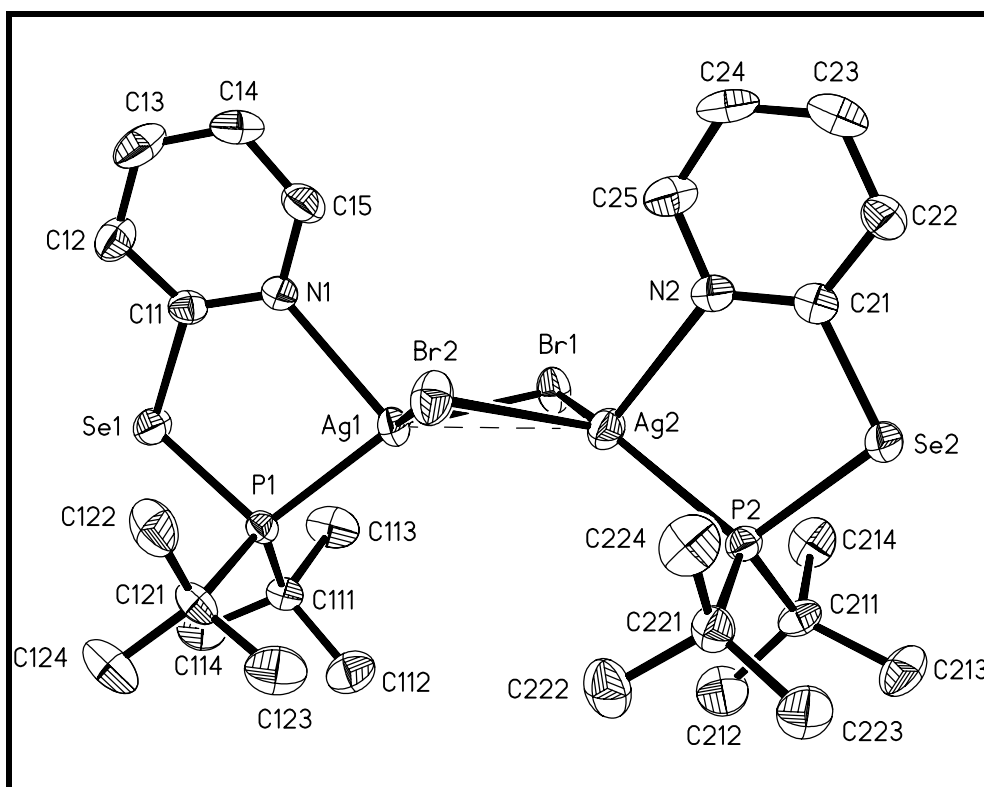


Abb. 4.23.: Kristallstruktur von  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}]-N,P\text{-Ag}(\mu\text{-Br})_2$  (**23**), ohne Wasserstoffatome, Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Obwohl die Strukturen von **22** und **23** isostrukturell sind, unterscheiden sie sich in einigen Strukturelementen z.T. erheblich voneinander. Neben dem größeren Platzbedarf der Ag–Atome sind natürlich auch die unterschiedlichen Eigenschaften der Metallatome (Silber ist nach dem HSAB–Konzept ein weicherer Akzeptor als Kupfer) für die Unterschiede verantwortlich. In Tabelle 4.27. sind zum Vergleich ausgewählte Strukturelemente von **22** und **23** aufgelistet.

Tab. 4.27.: Vergleich ausgewählter Strukturelemente von **22** und **23**.

Strukturelement	22 (M = Cu)	23 (M = Ag)
Faltwinkel der MBrM–Flächen	20,25(5)°	24,62(3)°
M···M–Abstand	314,30(11) pm	313,33(6) pm
Br···Br–Abstand	377,66(10) pm	421,53(8) pm
M–Br	245,96(10) bis 249,77(10) pm	263,12(6) bis 270,17(6) pm
Br–M–Br	99,25(3)° und 99,14(3)°	104,44(2)° und 104,49(2)°
M–Br–M	78,95(3)° und 78,36(3)°	72,73(2)° und 71,237(17)°
M–P	220,15(17) und 220,09(17) pm	241,16(11) und 241,76(11) pm
M–N	210,9(4) und 210,4(5) pm	245,6(3) und 248,8(3) pm
P–M–N	95,11(14)° und 94,74(14)°	85,14(8)° und 83,08(8)°

Die im Vergleich mit **22** erheblich unterschiedliche M<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Ringgeometrie von **23** (der um ca. 44 pm größere Br···Br–Abstand in **23** liegt oberhalb, der aufgrund des größeren Atomradius von Silber wesentlich kürzere relative Metall···Metall–Abstand deutlich unterhalb der Summe der *van–der–Waals*–Radien von Br– (390 pm<sup>[35]</sup>) bzw. Ag–Atomen (374 pm<sup>[162]</sup>)) deutet auf bindende Wechselwirkungen zwischen den Ag–Atomen hin. Der kurze Ag···Ag– bzw. der große Br···Br–Abstand bewirken dabei eine extreme Verzerrung der tetraedrischen Koordination an den Ag–Atomen mit Bindungswinkeln zwischen 83,08(8)° und 131,60(3)°. Die Bißwinkel P–Ag–N betragen 85,14(8) und 83,08(8)°. Die Ag···Se–Abstände (371,12(7) und 375,06(7) pm) sind geometriebedingt und zu lang für signifikante zwischenatomare Wechselwirkungen (die Summe der *van der Waals*–Radien von Ag– und Se–Atomen beträgt 372 pm<sup>[35, 162]</sup>).

Der Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Vierring ist als Strukturelement relativ häufig; Tabelle 4.28. zeigt die Geometrieparameter des Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Ringes von **23** und vergleichbaren Verbindungen. Wie bei den Cu–Vergleichsstrukturen (Tab. 4.23.) sind auch die Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Vierringe in den meisten Verbindungen symmetriebedingt planar.

Tab. 4.28. Geometrieparameter des Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Ringes von **23** und ähnlichen Verbindungen.

Verbindung	Winkel zwischen den AgBrAg–Flächen [°]	Ag...Ag [pm]	Br...Br [pm]	Ag–Br [pm]	Lit.
[{(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N–2–Se)( <sup>tert</sup> Bu) <sub>2</sub> P}–N,P–Ag(μ–Br)] <sub>2</sub> ( <b>23</b> )	24,62(3)	313,33(6)	421,53(8)	263,12(6), 265,32(7), 267,84(6) und 270,17(6)	
[(py)(Ph <sub>3</sub> P)AgBr] <sub>2</sub> ·2py	0	349,85(9)	415,89(9)	270,11(8) und 273,35(9)	166
[( <i>o</i> –Mepy) <sub>2</sub> AgBr] <sub>2</sub>	0	308,0(5)	452,7(5)	273,5(3) und 274,1(4)	167
[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> AgBr] <sub>2</sub> ·2CHCl <sub>3</sub>	0	307,19 <sup>a)</sup>	401,18 <sup>a)</sup>	273,4(1) und 274,2(1)	153

a) eigene Berechnung im Molekülgrafikprogramm „Siemens XP“

Aus der Tabelle 4.28. wird ersichtlich, daß die Geometrie von Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Vierringen stark variieren kann. Auffällig sind die vergleichsweise kurzen Ag–Br–Bindungslängen von **23**.

Die Ag–P–Bindungslängen von **23** (241,16(11) und 241,76(11) pm) zeigen keine Besonderheiten. Sie sind vergleichbar mit denen in den Strukturen von [(py)(Ph<sub>3</sub>P)AgBr·py]<sub>2</sub> (symmetriebedingt beide 241,4(2) pm<sup>[166]</sup>), [(benzo(c)phenantren)(CH<sub>2</sub><sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>AgBr] (242,7(2) und 245,7(2) pm<sup>[168]</sup>) und [(benzo(c)phenantren)(CH<sub>2</sub><sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>AgClO<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] (239,3(2) und 239,4(2) pm<sup>[168]</sup>).

Auffällig sind die langen Ag–N–Bindungen (245,6(3) und 248,8(3) pm) in **23** (der Durchschnittswert für Pyridin–N–Ag–Bindungslängen beträgt 229,9 ± 5,6 pm<sup>[164]</sup>). Trotz der deutlichen Unterschiede in der Größe der N– und P–Atome (*van–der Waals*–Radien: N: 150 pm, P: 190 pm<sup>[35]</sup>) sind sie sogar länger als die Ag–P–Bindungen (241,16(11) und 241,76(11) pm), während in der Struktur von **22** die Cu–N–Bindungen (210,4(5) und 210,9(4) pm) deutlich kürzer sind als die Cu–P–Bindungen (220,09(17) und 220,15(17) pm). In den Strukturen von [(py)(Ph<sub>3</sub>P)AgX·py]<sub>2</sub> bzw. [(py)(Ph<sub>3</sub>P)CuX·py]<sub>2</sub> (X = Halogen) sind ähnliche Tendenzen in den M–N und M–P–Bindungslängen zu beobachten, allerdings sind hier die Ag–N–Bindungen etwas kürzer als in **23** und ca. gleich lang wie die Ag–P–Bindungen (Tab. 4.29.).

Tab. 4.29.: M–N und M–P–Bindungslängen in **22**, **23** und vergleichbaren Strukturen.

Verbindung	Ag–N [pm]	Cu–N [pm]	Ag–P [pm]	Cu–P [pm]	Lit.
[{(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N–2–Se) ( <sup>tert</sup> Bu) <sub>2</sub> P}–N,P–Cu (μ–Br)] <sub>2</sub> ( <b>22</b> / <b>23</b> )	245,6(3) 248,8(3)	210,4(5) 210,9(4)	241,16(11) 241,76(11)	220,09(17) 220,15(17)	
[(py)(Ph <sub>3</sub> P)MX] <sub>2</sub> ·2py <sup>a)</sup> X = Cl	240,3(4)	208,3(7)	240,0(2)	218,9(2)	166 <sup>b)</sup> / 158 <sup>c)</sup>
X = Br	239,1(5)	204,8(7)	241,4(2)	220,9(3)	166 <sup>b)</sup> / 158 <sup>c)</sup>
X = I	241,1(1)	205,3(9)	244,0(6)	224,0(3)	166 <sup>b)</sup> / 158 <sup>c)</sup>

a) symmetrieebedingt jeweils nur eine M–P und M–N–Bindung / b) M = Ag / c) M = Cu

Die Bindungslängen und –winkel, an denen die Ag–Atome nicht unmittelbar beteiligt sind, zeigen im Vergleich mit den entsprechenden Werten von **22** (vgl. Kap. 4.7.2.2.) keine Auffälligkeiten.

**Tabelle 4. 30.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **23**.**

Ag(1)–P(1)	241.16(11)	C(15)–N(1)	134.7(5)
Ag(1)–N(1)	245.6(3)	Ag(2)–P(2)	241.76(11)
Ag(1)–Br(1)	263.12(6)	Ag(2)–N(2)	248.8(3)
Ag(1)–Br(2)	270.17(6)	Ag(2)–Br(2)	267.84(6)
Ag(1)–Ag(2)	313.33(6)	P(2)–C(211)	188.2(4)
Br(1)–Ag(2)	265.32(7)	P(2)–C(221)	189.0(4)
P(1)–C(121)	187.9(4)	P(2)–Se(2)	225.37(12)
P(1)–C(111)	188.5(4)	Se(2)–C(21)	194.3(4)
P(1)–Se(1)	225.45(12)	C(21)–N(2)	132.2(5)
Se(1)–C(11)	194.5(4)	C(21)–C(22)	138.3(6)
C(11)–N(1)	132.5(5)	C(22)–C(23)	137.7(6)
C(11)–C(12)	137.1(5)	C(23)–C(24)	137.1(6)
C(12)–C(13)	138.3(6)	C(24)–C(25)	136.5(6)
C(13)–C(14)	138.0(6)	C(25)–N(2)	134.4(5)
C(14)–C(15)	136.2(6)		

**Tabelle 4.31.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 23.**

P(1)–Ag(1)–N(1)	85.14(8)	P(2)–Ag(2)–N(2)	83.08(8)
P(1)–Ag(1)–Br(1)	131.60(3)	P(2)–Ag(2)–Br(1)	128.19(3)
N(1)–Ag(1)–Br(1)	111.22(8)	N(2)–Ag(2)–Br(1)	116.99(8)
P(1)–Ag(1)–Br(2)	118.71(3)	P(2)–Ag(2)–Br(2)	121.71(3)
N(1)–Ag(1)–Br(2)	97.35(8)	N(2)–Ag(2)–Br(2)	94.97(8)
Br(1)–Ag(1)–Br(2)	104.44(2)	Br(1)–Ag(2)–Br(2)	104.49(2)
P(1)–Ag(1)–Ag(2)	143.23(3)	P(2)–Ag(2)–Ag(1)	142.91(3)
N(1)–Ag(1)–Ag(2)	129.67(8)	N(2)–Ag(2)–Ag(1)	132.10(8)
Br(1)–Ag(1)–Ag(2)	53.958(15)	Br(1)–Ag(2)–Ag(1)	53.312(15)
Br(2)–Ag(1)–Ag(2)	54.035(15)	Br(2)–Ag(2)–Ag(1)	54.728(15)
Ag(1)–Br(1)–Ag(2)	72.73(2)	Ag(2)–Br(2)–Ag(1)	71.237(17)
C(121)–P(1)–C(111)	112.8(2)	C(211)–P(2)–C(221)	113.4(2)
C(121)–P(1)–Se(1)	104.54(15)	C(211)–P(2)–Se(2)	100.93(14)
C(111)–P(1)–Se(1)	100.61(13)	C(221)–P(2)–Se(2)	104.76(14)
C(121)–P(1)–Ag(1)	114.58(14)	C(211)–P(2)–Ag(2)	117.11(14)
C(111)–P(1)–Ag(1)	116.73(14)	C(221)–P(2)–Ag(2)	112.18(14)
Se(1)–P(1)–Ag(1)	105.33(5)	Se(2)–P(2)–Ag(2)	106.76(5)
C(11)–Se(1)–P(1)	100.98(12)	C(21)–Se(2)–P(2)	101.66(13)
N(1)–C(11)–C(12)	124.1(4)	N(2)–C(21)–C(22)	123.6(4)
N(1)–C(11)–Se(1)	119.2(3)	N(2)–C(21)–Se(2)	120.5(3)
C(12)–C(11)–Se(1)	116.6(3)	C(22)–C(21)–Se(2)	115.8(3)
C(11)–C(12)–C(13)	118.1(4)	C(23)–C(22)–C(21)	117.7(4)
C(14)–C(13)–C(12)	119.0(4)	C(24)–C(23)–C(22)	119.5(4)
C(15)–C(14)–C(13)	118.3(4)	C(25)–C(24)–C(23)	118.8(4)
N(1)–C(15)–C(14)	123.9(4)	N(2)–C(25)–C(24)	123.0(4)
C(11)–N(1)–C(15)	116.5(4)	C(21)–N(2)–C(25)	117.4(4)
C(11)–N(1)–Ag(1)	122.9(3)	C(21)–N(2)–Ag(2)	124.5(3)
C(15)–N(1)–Ag(1)	117.5(3)	C(25)–N(2)–Ag(2)	117.7(3)

#### 4.7.2.4. Kristallstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(\text{tert}\text{-Bu})_2\text{P}]\text{-P-AuCl}$ (**24**)

Einkristalle von **24** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°C) in eine Dichlormethanolösung als farblose Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .

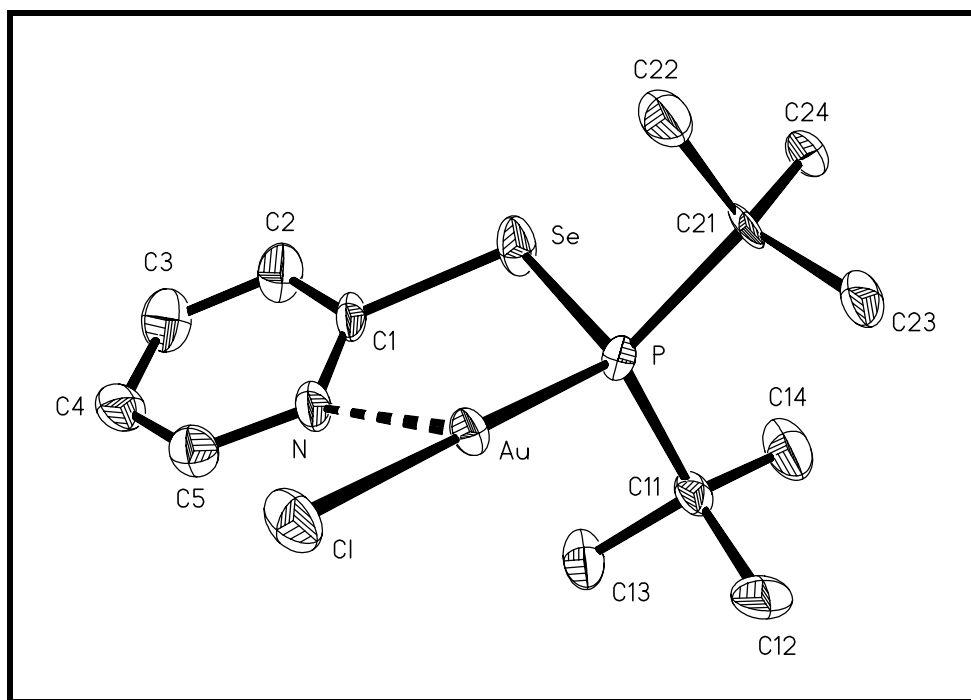


Abb. 4.24.: Kristallstruktur von  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(\text{tert}\text{-Bu})_2\text{P}]\text{-P-AuCl}$  (**24**), ohne Wasserstoffatome, Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Das Au–Atom in **24** ist linear mit dem Cl– und dem P–Atom koordiniert ( $\text{P-Au-Cl} = 179,63(9)^\circ$ ), d.h. von den drei potentiellen Donoratomen des Liganden  $\text{tert}\text{-Bu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$  (**19**) wird nur das P–Atom für eine Bindung genutzt. Da allerdings der  $\text{Au}\cdots\text{N}$ –Abstand (282,8(7) pm) deutlich kleiner als die Summe der *van der Waals*–Radien (316 pm<sup>[35, 162]</sup>) ist, besteht auch ein bindender Au–N–Kontakt. Au–N–Bindungslängen in Gold(I)–Komplexen mit aromatischen Aminliganden sind natürlich signifikant kürzer (z.B. in  $[o\text{-MepyAuCl}]$ : 204,4(4) pm<sup>[169]</sup>). Der  $\text{Au}\cdots\text{Se}$ –Abstand (369,85(10) pm) ist zu lang für zwischenatomare Wechselwirkungen (die Summe der *van der Waals*–Radien von Au– und Se–Atomen beträgt 366 pm<sup>[35, 162]</sup>).

Die Au–P–Bindungslänge liegt im Bereich von anderen Komplexen mit einem  $\text{tert}\text{-Bu}_x\text{PAuCl}$ –Fragment (Tab. 4.32.).

Tab. 4.32.: Au–P–Bindungslängen von **24** und ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	Au–P [pm]	Literatur
$[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-P-AuCl]$ ( <b>24</b> )	223,7(2)	
$^{tert}Bu_3PAuCl$	225,3(6)	170
$[^{tert}Bu_3P(\mu-CF_2)AuCl]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$	221,2(2)	171
$[H(^{tert}Bu)_2PAuCl]$	223,0(2)	172

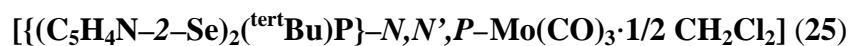
Die Bindungslängen und –winkel im Liganden  $^{tert}Bu_2P(2-SePy)$  (**19**) zeigen im Vergleich mit den entsprechenden Werten in der Struktur von **22** keine Auffälligkeiten (vgl. Kap. 4.7.2.2.).

Signifikant kurze Au...Au–Kontakte für aurophile Wechselwirkungen sind in der Struktur von **24** nicht vorhanden.

Tabelle 4.33.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und winkel [°] von **24**.

Au–P	223.7(2)	P–Au–Cl	179.63(9)
Au–Cl	230.2(2)	C(11)–P–C(21)	113.9(3)
P–C(11)	186.1(7)	C(11)–P–Au	112.5(2)
P–C(21)	188.9(7)	C(21)–P–Au	112.6(2)
P–Se	225.3(2)	C(11)–P–Se	105.6(3)
Se–C(1)	194.0(7)	C(21)–P–Se	100.4(3)
C(1)–N	132.6(10)	Au–P–Se	110.93(8)
C(1)–C(2)	137.8(11)	C(1)–Se–P	101.9(3)
C(2)–C(3)	139.0(11)	N–C(1)–C(2)	123.9(7)
C(3)–C(4)	136.1(12)	N–C(1)–Se	120.7(6)
C(4)–C(5)	136.7(12)	C(2)–C(1)–Se	115.4(6)
C(5)–N	133.7(10)	C(1)–C(2)–C(3)	116.7(8)
		C(4)–C(3)–C(2)	120.1(9)
Au...N	282.8(8)	C(3)–C(4)–C(5)	118.7(8)
		N–C(5)–C(4)	122.9(9)
		C(1)–N–C(5)	117.6(8)
		N...Au–Cl	101.02(14)
		N...Au–P	79.22(14)

## 4.7.2.5. Kristallstruktur von



Einkristalle von **25** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether (30 – 70°) in eine Dichlormethanolösung als dunkelrote Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das pro Formeleinheit vorhandene halbe  $CH_2Cl_2$ -Molekül ist ungeordnet und wurde auf zwei Lagen verfeinert.

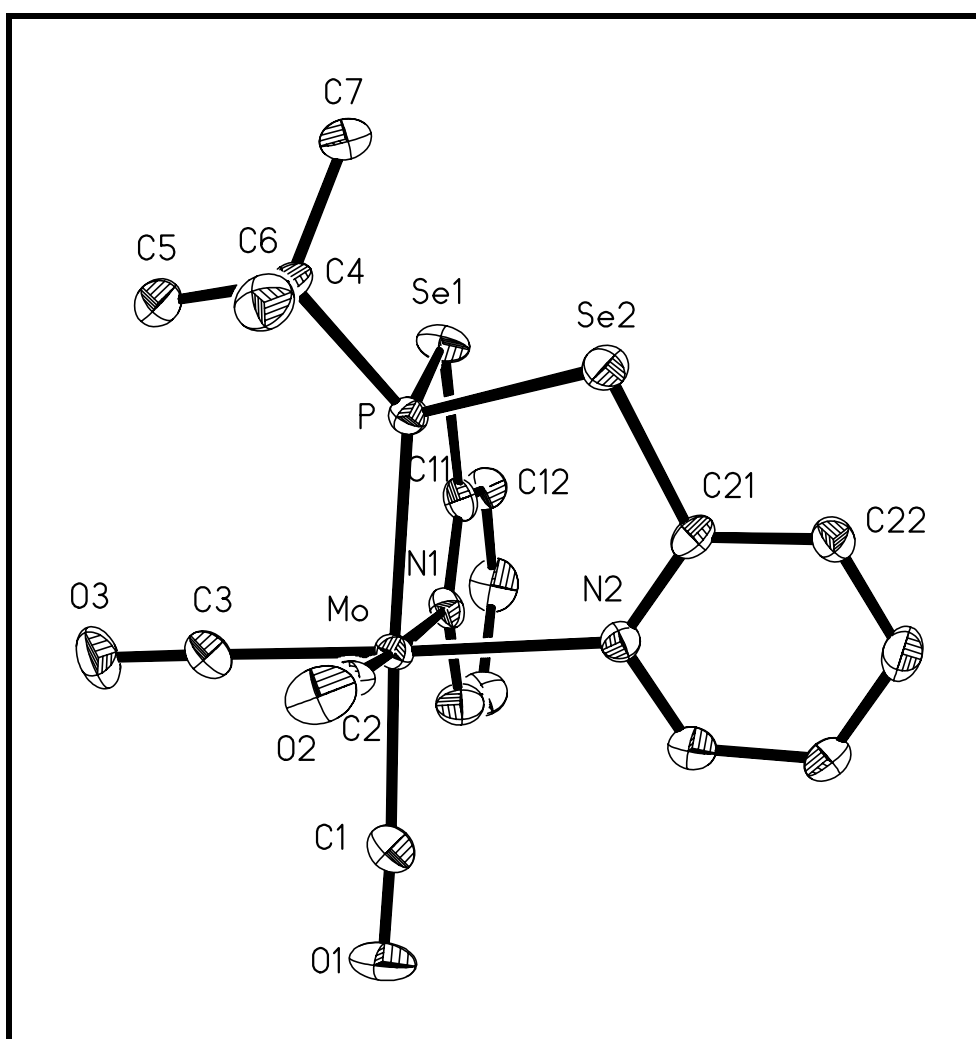


Abb. 4.25.: Kristallstruktur von  $[\{(C_5H_4N-2-Se)_2(^{tert}Bu)P\}-N,N',P-Mo(CO)_3 \cdot 1/2 CH_2Cl_2]$  (**25**), ohne  $CH_2Cl_2$ , ohne Wasserstoffatome, Thermaellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.



Das Mo–Atom in **25** ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert (Bindungswinkel am Mo–Atom: 82,91(8)° bis 96,77(13)° bzw. 175,26(13)° bis 177,08(13)°). Dabei besetzen die drei Carbonylgruppen zwei benachbarte äquatoriale und eine axiale Oktaederecke des Komplexes, der somit in der *fac*-Form vorliegt. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen ermöglichen eine optimale Komplexierung des P– und der N–Atome des Liganden <sup>tert</sup>BuP(2–SePy)<sub>2</sub> (**20**), wobei die N–Atome die freien äquatorialen Positionen einnehmen und das P–Atom die verbleibende axiale Oktaederecke besetzt. Von den 5 potentiellen Donoraten des Chelatliganden **20** werden also drei genutzt. Die Mo...Se–Abstände betragen geometriebedingt 373,04(6) und 376,96(6) pm und sind damit zu lang für bindende Wechselwirkungen<sup>\*)</sup>.

In Tabelle 4.34. werden die Mo–P–Bindungslängen von **25** mit denen in ähnlichen Verbindungen (Mo in der Oxidationsstufe 0 mit drei Carbonylgruppen und entweder mit einem Phosphin und zwei Aminen oder zwei Phosphenen und einem Amin komplexiert) verglichen. Lediglich in zwei der Beispielkomplexe sind die Mo–P–Bindungen ähnlich kurz wie in **25**, während die anderen z.T. erheblich länger sind. Der Vergleich der Mo–N–Bindungslängen von **25** (230,1(3) und 230,3(3) pm) mit denen der Vergleichsstrukturen ist aufgrund der sich stark unterscheidenden Aminliganden nicht sinnvoll. Sie weisen allerdings auch keine Besonderheiten auf und entsprechen genau dem Durchschnittswert für bisher bestimmte Pyridin–N–Mo–Bindungen ( $230,0 \pm 7,8$  pm<sup>[164]</sup>).

---

\*) Ein Wert für den *van der Waals*–Radius des Mo–Atoms steht in der Literatur nicht zur Verfügung; es kann aber durch Vergleiche mit den Werten für andere 4d–Elemente (Pd: 163 pm / Ag: 172 pm / Cd: 158 pm<sup>[162]</sup>) davon ausgegangen werden, daß die Summe der *van der Waals*–Radien von Mo– und Se– Atomen (der *van der Waals*–Radius von Se beträgt 200 pm<sup>[35]</sup>) nicht signifikant größer als 375 pm ist.

Tab. 4.34.: Mo–P–Bindungslängen von **25** und ähnlichen Verbindungen.

Verbindung	Mo–P [pm]	Lit.
$[\{(C_5H_4N-2-Se)_2(^{tert}Bu)P\}-N,N',P-Mo(CO)_3] \text{ (25)}$	239,24(10)	
$[fac-(CO)_3Mo\{PN_2P(O)\}]^{a, b)}$	248,5(3) und 251,2(3)	173
$[(CO)_3Mo\{PPh_2CH_2Ph_2P=NC_9H_6N\}]$	252,8(1)	174
$[(CO)_6Mo(\mu-dppe)(\mu-pa)\cdot 0,6 CH_2Cl_2]^{c)}$	253,5(2)	175
$[fac-(CO)_3Mo(\eta^2-phen)(\eta^1-dppm)]^{d)}$	257,2(3)	176
$[mer-(CO)_3MoPNP(1)\cdot 2 THF]^{e)}$	237,6(5) / 240,2(6)	177
$[(CO)_3Mo(PPh_2CH_2)_2C(CH_2OH)-CH_2NC_3H_3N\cdot CH_2Cl_2]^{b)}$	250,7(2) / 254,7(2) und 250,9(2) / 253,9(2)	178
$[mer-(CO)_3MoPNP(2)\cdot CH_2Cl_2]^{f)}$	240,5(1) / 242,6(1)	179

a)  $PN_2P = N,N'$ -Bis[*o*-(diphenylphosphino)benzyliden]ethylendiamin

b) 2 Moleküle pro asymmetrischer Einheit

c) pa = Pyridin–2–carbaldehyd–azin

d) phen = Phenantrolin

e) PNP(1) =  $N,N'$ -Bis(diphenylphosphino)–2,6–diaminopyridin

f) PNP(2) = 4,5–Bis(diphenylphosphino)acridin

Das P–Atom in **25** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Winkel C(4)–P–Se (132,32(12)°) aus sterischen Gründen deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel ist. Die anderen P–Bindungswinkel betragen 101,26(12)° bis 108,01(4)°. Die verzerrt tetraedrische Koordination des P–Atoms hat einen Se...Se–Kontakt von 360,05(7) pm zur Folge, der damit deutlich kleiner als die Summe der *van der Waals*–Radien (400 pm)<sup>[35]</sup> ist.

Die Bindungslängen und –winkel im Liganden von **25** weisen im Vergleich mit den Strukturen von **22** bis **24**, in denen der Ligand  $^{tert}Bu_2P(2-SePy)$  (**19**) an das jeweilige Metallatom komplexiert ist, keine nennenswerten Besonderheiten auf (Diskussion in Kap. 4.7.2.2.).

**Tabelle 4.35.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 25.**

Mo–C(3)	194.2(4)	Se(1)–C(11)	191.7(4)
Mo–C(2)	194.2(4)	C(11)–N(1)	134.2(4)
Mo–C(1)	200.9(4)	C(11)–C(12)	138.9(5)
Mo–N(2)	230.1(3)	C(12)–C(13)	137.4(5)
Mo–N(1)	230.3(3)	C(13)–C(14)	139.1(5)
Mo–P	239.24(10)	C(14)–C(15)	137.6(5)
C(1)–O(1)	115.2(4)	C(15)–N(1)	135.9(5)
C(2)–O(2)	117.1(4)	Se(2)–C(21)	192.2(4)
C(3)–O(3)	117.2(4)	C(21)–N(2)	135.6(4)
P–C(4)	187.5(4)	C(21)–C(22)	137.5(5)
P–Se(1)	226.59(10)	C(22)–C(23)	136.5(5)
P–Se(2)	227.12(10)	C(23)–C(24)	138.9(5)
C(4)–C(5)	152.7(5)	C(24)–C(25)	136.5(5)
C(4)–C(7)	153.1(5)	C(25)–N(2)	135.2(5)
C(4)–C(6)	154.6(5)		

**Tabelle 4.36.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 25.**

C(3)–Mo–C(2)	89.7(2)	C(7)–C(4)–C(6)	109.8(3)
C(3)–Mo–C(1)	87.2(2)	C(5)–C(4)–P	107.4(3)
C(2)–Mo–C(1)	87.51(15)	C(7)–C(4)–P	111.7(3)
C(3)–Mo–N(2)	177.08(13)	C(6)–C(4)–P	107.8(3)
C(2)–Mo–N(2)	92.89(14)	C(11)–Se(1)–P	97.79(11)
C(1)–Mo–N(2)	94.25(14)	N(1)–C(11)–C(12)	123.3(3)
C(3)–Mo–N(1)	92.54(13)	N(1)–C(11)–Se(1)	122.4(3)
C(2)–Mo–N(1)	175.26(13)	C(12)–C(11)–Se(1)	114.3(3)
C(1)–Mo–N(1)	96.77(13)	C(13)–C(12)–C(11)	119.6(4)
N(2)–Mo–N(1)	84.78(10)	C(12)–C(13)–C(14)	118.9(4)
C(3)–Mo–P	95.67(11)	C(15)–C(14)–C(13)	117.5(4)
C(2)–Mo–P	91.45(11)	N(1)–C(15)–C(14)	125.3(4)
C(1)–Mo–P	176.92(12)	C(11)–N(1)–C(15)	115.5(3)
N(2)–Mo–P	82.91(8)	C(11)–N(1)–Mo	127.3(2)
N(1)–Mo–P	84.17(8)	C(15)–N(1)–Mo	117.2(2)
O(1)–C(1)–Mo	176.4(3)	C(21)–Se(2)–P	96.28(11)
O(2)–C(2)–Mo	179.0(3)	N(2)–C(21)–C(22)	123.3(3)
O(3)–C(3)–Mo	179.2(3)	N(2)–C(21)–Se(2)	121.3(3)
C(4)–P–Se(1)	101.31(12)	C(22)–C(21)–Se(2)	115.4(3)
C(4)–P–Se(2)	101.26(12)	C(23)–C(22)–C(21)	119.9(3)
Se(1)–P–Se(2)	105.04(4)	C(22)–C(23)–C(24)	118.2(4)
C(4)–P–Mo	132.32(12)	C(25)–C(24)–C(23)	118.7(4)
Se(1)–P–Mo	108.01(4)	N(2)–C(25)–C(24)	124.5(4)
Se(2)–P–Mo	106.21(4)	C(25)–N(2)–C(21)	115.3(3)
C(5)–C(4)–C(7)	110.6(3)	C(25)–N(2)–Mo	118.1(2)
C(5)–C(4)–C(6)	109.5(3)	C(21)–N(2)–Mo	126.5(2)

**4.7.2.6. Zusammenfassung einiger Strukturmerkmale**

In Tabelle 4.37. sind noch einmal die wichtigsten Strukturparameter von  $\text{tertBuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**) und den Komplexen **22** bis **25** zusammengefaßt.

Tab. 4.37.: Ausgewählte Strukturmerkmale der Verbindungen **21** bis **25**.

	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
<b>P–Se [pm]</b>	224,68(11) 225,62(12)	226,4(2) 226,9(2)	225,37(12) 225,45(12)	225,3(2)	226,59(10) 227,12(10)
<b>Se–C [pm]</b>	193,3(4) 195,1(4)	191,8(6) 192,7(6)	194,3(4) 194,5(4)	194,0(7)	191,7(4) 192,2(4)
<b>P–Se–C [°]</b>	95,28(12) 104,92(12)	99,3(2) 99,6(2)	100,98(12) 101,66(13)	101,9(3)	96,28(11) 97,79(11)
<b>Bindungs- winkel am P [°]<sup>a)</sup></b>	97,94(4) 116,19(12)	100,4(2) 118,9(2) / 100,0(2) 120,2(2)	100,61(13) 116,73(14) / 100,93(14) 117,11(14)	100,4(3) 113,9(3)	101,26(12) 132,32(12)
<b>M–P [pm]<sup>b)</sup></b>		220,1(2) 220,2(2)	241,16(11) 241,76(11)	223,7(2)	239,24(10)
<b>M–N [pm]<sup>b)</sup></b>		210,4(5) 210,9(4)	245,6(3) 248,8(3)	282,8(7) <sup>d)</sup>	230,1(3) 230,3(3)
<b>M–X [pm]<sup>a,b,c)</sup></b>		245,96(10) <sup>e)</sup> 249,77(10) <sup>e)</sup>	263,12(6) <sup>e)</sup> 270,17(6) <sup>e)</sup>	230,2(2) <sup>f)</sup>	
<b>M···M [pm]<sup>b)</sup></b>		314,30(11)	313,33(6)		
<b>Br···Br [pm]</b>		377,66(10)	421,53(8)		
<b>Faltwinkel der MBrM– Flächen [°]<sup>b)</sup></b>		20,25(5)	24,62(3)		

a) min. u. max. Werte / b) M = Metall / c) X = Halogen / d) Länge des Au···N–Kontaktes /  
e) verbrückende Br–Atome / f) terminales Cl–Atom

Die entsprechenden Bindungslängen in den Liganden der Komplexe **22** bis **25** bzw. in der Struktur von **21** zeigen untereinander gute Übereinstimmungen und keine Auffälligkeiten im Vergleich mit Literaturwerten.

Die P–Atome in den Strukturen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Bindungswinkel an den P–Atomen der Strukturen **21** bis **24** ähnliche Werte aufweisen. Die sehr stark abweichenden Bindungswinkel am P–Atom von **25** sind auf die im Vergleich mit den Strukturen der Komplexe **22** bis **24** vollkommen andere Geometrie zurückzuführen.

Die Bindungswinkel an den Se–Atomen sind in allen 5 Strukturen deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel, wobei die entsprechenden Winkel in **25** noch etwas kleiner sind als in den Strukturen der anderen Verbindungen. Die beiden P–Se–C–Winkel in der Struktur von **21** unterscheiden sich deutlich voneinander, was auf Packungseffekte oder auf Einflüsse der intramolekularen nichtklassischen Wasserstoff–Brückenbindung zurückzuführen ist.

Die M–P– und M–X–Bindungslängen zeigen im Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten keine signifikanten Abweichungen.

Auffällig sind die mit der Größe des Metallatoms steigenden relativen M–N–Abstände der Komplexe **22** bis **24**. In **22** liegen Cu–N–Bindungslängen vor, die durchschnittlichen Pyridin–N–Cu(I)–Bindungen entsprechen, in **23** sind die Ag–N–Bindungen dagegen sogar länger als die Ag–P–Bindungen, und in der Struktur von **24** besteht nur ein Au...N–Kontakt, dessen Länge allerdings noch auf bindende Wechselwirkungen hindeutet. Die Mo–N–Bindungslängen in **25** zeigen im Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten keine nennenswerten Abweichungen.

Obwohl die Strukturen von **22** und **23** isostrukturell sind, gibt es in den beiden M<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–Geometrien deutliche Unterschiede. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Atomradien ist dabei der Ag...Ag–Kontakt signifikant kürzer als der Cu...Cu–Abstand und im Gegensatz zu diesem deutlich kürzer als die Summe der *van der Waals*–Radien seiner Atome, was auf bindende Wechselwirkungen schließen läßt. Der relativ kürzere Metall–Metall–Kontakt in der Struktur von **23** verursacht den im Vergleich mit der Struktur von **22** deutlich größeren Br...Br–Abstand (der Br...Br–Abstand in **22** ist kleiner, der in **23** größer als die Summe der *van der Waals*–Radien von Br–Atomen) und den unterschiedlichen Faltwinkel zwischen den MBrM–Flächen.

### 4.7.3. Folgechemie

#### 4.7.3.1. Versuch der Komplexierung der Se–Atome von **25** an Übergangsmetalle

Die Liganden **19** bzw. **20** in den Komplexen **22** bis **25** nutzen nur ihre P– und N– Atome für die Koordination an das jeweilige Akzeptormetall. Nun war es natürlich ein Ziel herauszufinden, ob auch die Se–Atome in den dargestellten Komplexen trotz der Nachbarschaft zum komplexierten P–Atom noch Donoreigenschaften besitzen. Der Komplex **25** bot sich dabei als zweizähniger Ligand an, da in ihm die beiden Se–Atome geometrisch günstig angeordnet zu sein scheinen (vgl. Abb. 4.25. / eine verzerrt tetraedrische Umgebung beider Se–Atome scheint bei einer Komplexierung möglich). Die folgenden zwei Reaktionen zur Komplexierung von **25** an Metallfragmente führten allerdings zu keinen nachweisbaren Produkten.

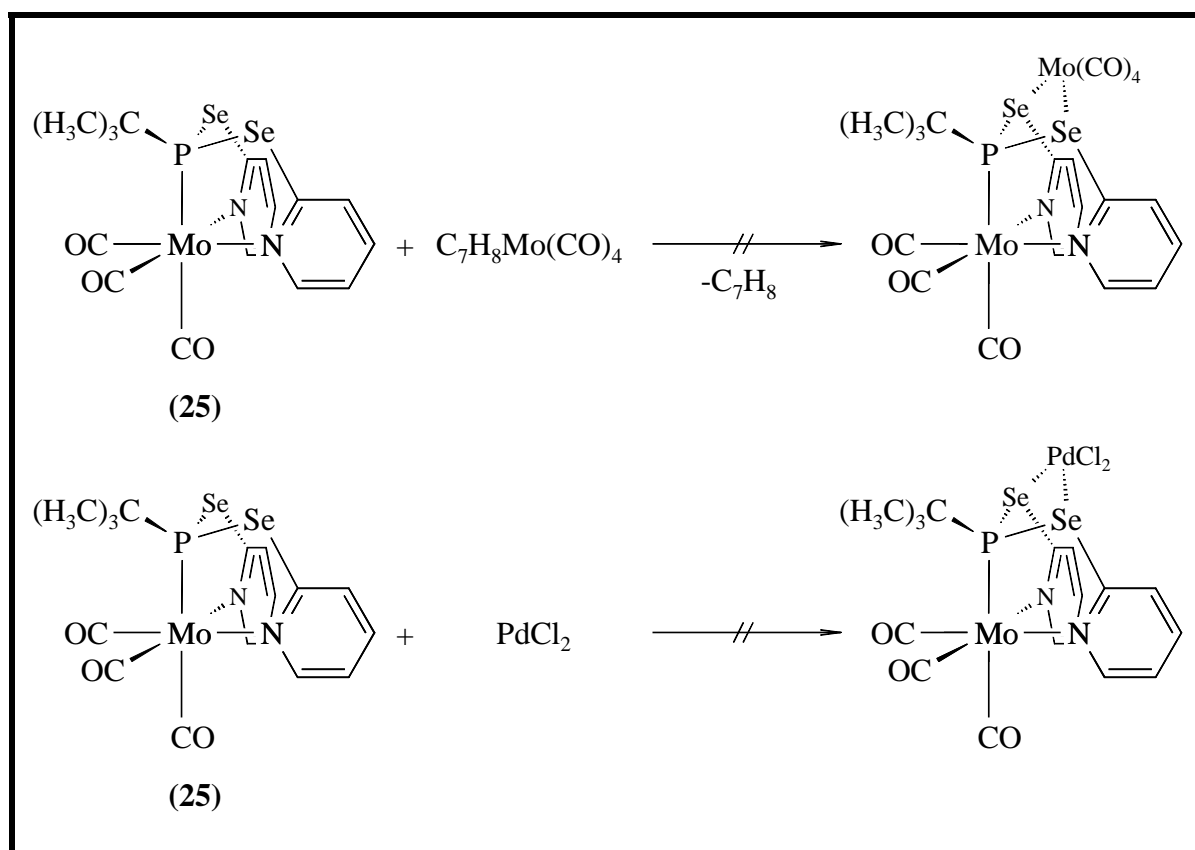


Abb. 4.26.: Versuch der Darstellung von Komplexen mit **25** als Ligand.

Komplexierungsversuche mit den Komplexen **22** bis **24** wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

#### 4.7.3.2. Versuch der Substitution des Cl–Liganden in **24** durch starke Nukleophile / Darstellung von $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$ (**26**)

In den folgenden Reaktionen sollte das an das Gold gebundene Cl–Atom in **24** durch stärker nucleophile Liganden substituiert werden. Ziel war es dabei, entweder Komplexsalze oder durch Salzeleminierungen Neutralkomplexe darzustellen. Aus den Produktgemischen der beiden ersten Reaktionen nach Abb. 4.27. konnten keine analysenreinen Verbindungen isoliert werden, in der dritten Reaktion entstand als einziges nachweisbares Produkt in 34 %–iger Ausbeute das Komplexsalz  $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$  (**26**). Der sehr stark nucleophile Selenoharnstoff–Ligand substituiert also das Cl–Atom und den Phosphin–Liganden.

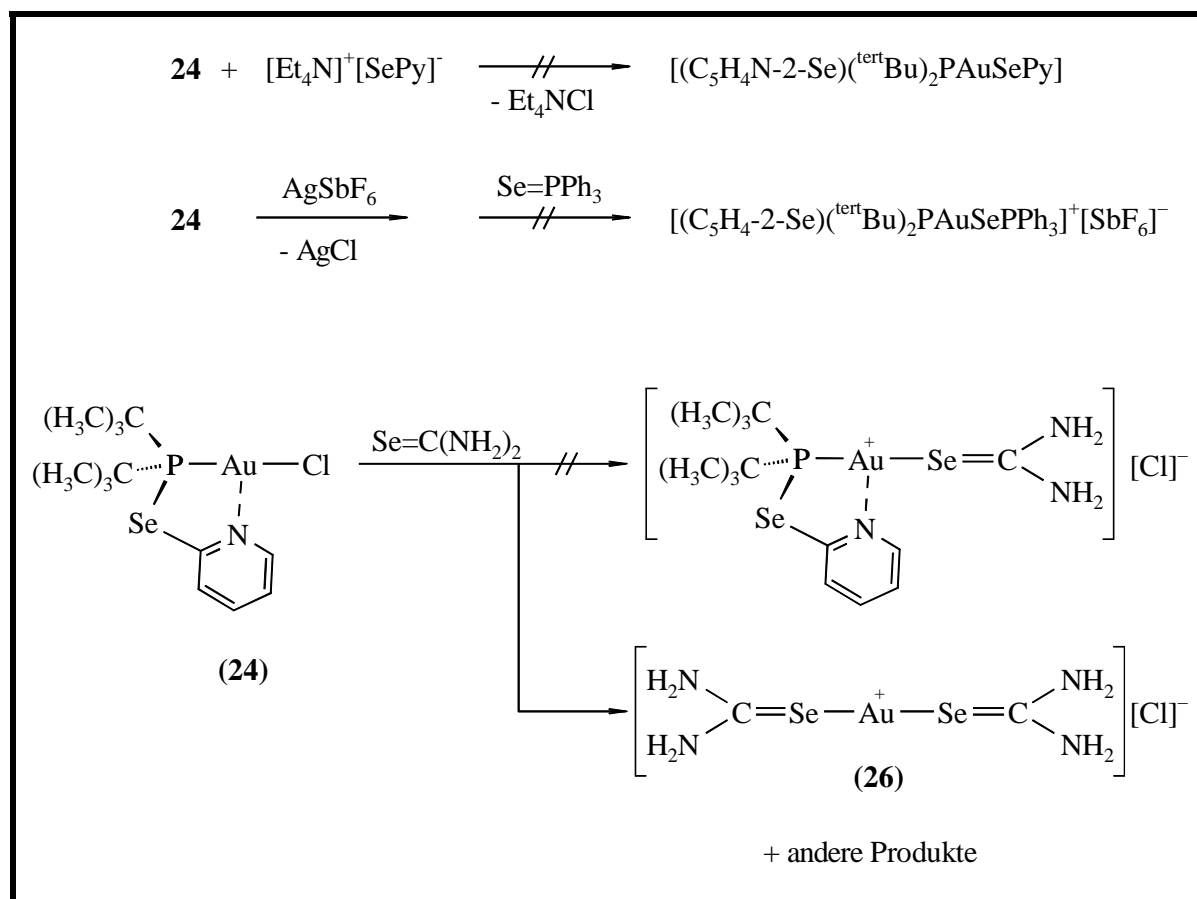


Abb. 4.27.: Versuch der Substitution des Cl–Liganden in **24** durch starke Nucleophile /  
Darstellung von  $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$  (**26**).

**26** wurde  $^1\text{H}$ –NMR–spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Da das Produkt auch nach 20–stündiger Trocknung im Hochvakuum nicht vollständig vom THF befreit werden konnte, war es nicht möglich, eine passende Elementaranalyse von **26** zu erhalten.



4.7.3.3. Kristallstruktur von **26**

Einkristalle von **26** entstanden bei Raumtemperatur durch flüssig–flüssig–Diffusion von Diethylether in eine Ethanol­lösung des Produktgemisches einer äquimolaren Umsetzung von **24** mit  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  als farblose Nadeln. Die Verbindung kristallisiert mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C2/c}$ .

Alle Wasserstoffatome in **26** wurden frei verfeinert, die N–Atome sind trigonal–planar koordiniert.

Durch bindende Gold...Gold– (333,94(3) pm) und Se...Se–Kontakte (357,36(6) pm / die Summe der *van der Waals*–Radien von Se–Atomen beträgt 400 pm<sup>[35]</sup>, typische *van der Waals* Au...Au–Kontakte werden mit Längen zwischen 305 und 360 pm angegeben<sup>[180, 181]</sup>) zu einem Nachbarmolekül bilden sich Dimere (Abb. 4.28.).

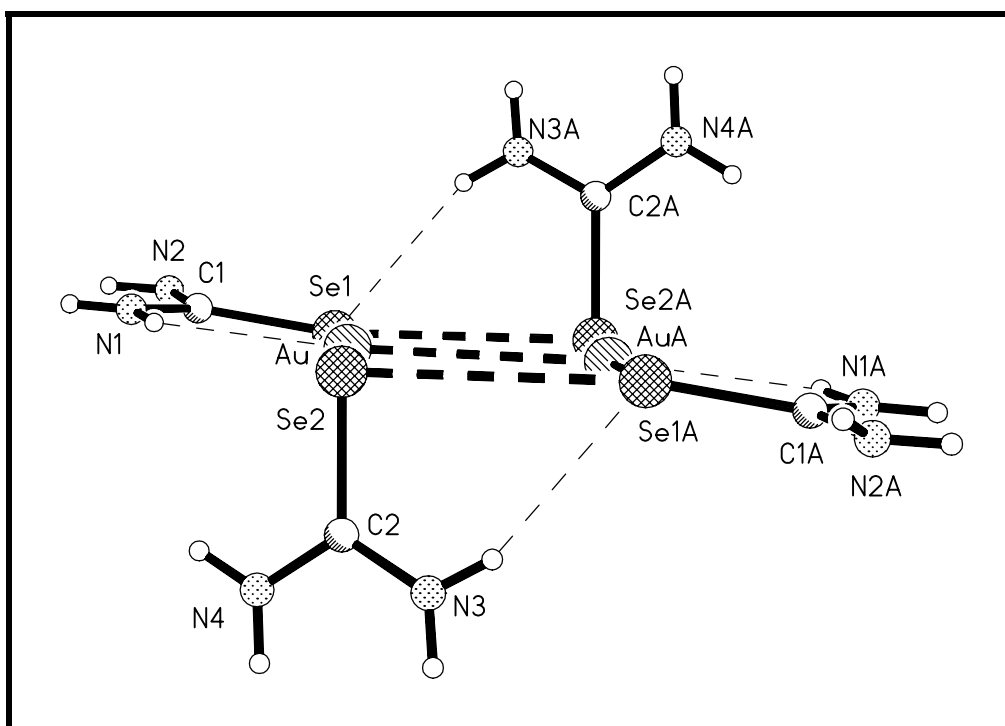


Abb. 4.28.: Dimerbildung von zwei Kationen in der Kristallstruktur von  $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$  (**26**) durch intermolekulare Au...Au– und Se...Se–Kontakte (fett gestrichelt), willkürliche Atomradien.

Das Au–Atom ist mit den Se–Atomen seiner beiden Selenoharnstoff–Liganden komplexiert; der Se–Au–Se–Bindungswinkel ( $173,993(15)^\circ$ ) weicht dabei nur wenig von der Linearität ab. Die beiden Au–Se–Bindungslängen (240,11(5) und 240,66(5) pm) liegen im gleichen Bereich wie die in den beiden anderen bekannten Strukturen von Gold–Selenoharnstoffkomplexen<sup>[182]</sup> ( $[\text{Ph}_3\text{PAuSeC}(\text{NH}_2)_2]^+[\text{Cl}]^-$ : zwei Moleküle mit 241,2(2) und 242,7(2) pm /  $[\text{dppm}\{\text{AuSeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^{2+} 2 [\text{Cl}]^-$ : 242,6(1) und 243,0(1) pm). Durch die Komplexierung der Se–Atome sind die Se–C–Bindungslängen (189,7(4) und 190,9(4) pm) etwas länger als in freiem Selenoharnstoff (186,7(4) pm<sup>[183]</sup> und vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in  $[\text{Ph}_3\text{PAuSeC}(\text{NH}_2)_2]^+[\text{Cl}]^-$  (190,8(2) / 191,1(15) pm) und  $[\text{dppm}\{\text{AuSeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^{2+} 2 [\text{Cl}]^-$  (187,6(10) / 190,0(10) pm)]. Die anderen Bindungsparameter in den Liganden zeigen keine Besonderheiten und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Die zwei Gold– und vier Selen–Atome in den Dimeren nach Abb. 4.28. sind koplanar (die größte Abweichung von der idealen Ebene der 6 Atome beträgt 2,28 pm für die beiden Au–Atome) und bilden näherungsweise ein Parallelogramm mit den Se–Atomen als Eckpunkte. Zwei gegenüberliegende Selenoharnstoffliganden, die jeweils auch koplanar sind (die größten Abweichungen von den idealisierten Ebenen betragen 0,22 pm für C(1) bzw. 0,99 pm für C(2)), sind dabei bezogen auf die ideale  $\text{Au}_2\text{Se}_4$ –Fläche in *trans*–Stellung *äquatorial*, die anderen beiden ebenfalls in *trans*–Stellung *axial* angeordnet (vgl. Abb. 4.28.); die Schnittwinkel zwischen den idealen Flächen der Liganden und der idealen  $\text{Au}_2\text{Se}_4$ –Fläche betragen  $9,3^\circ$  und  $84,7^\circ$ .

Alle Wasserstoffatome in der Struktur von **26** bilden H–Brücken aus (Abb. 4.29.).

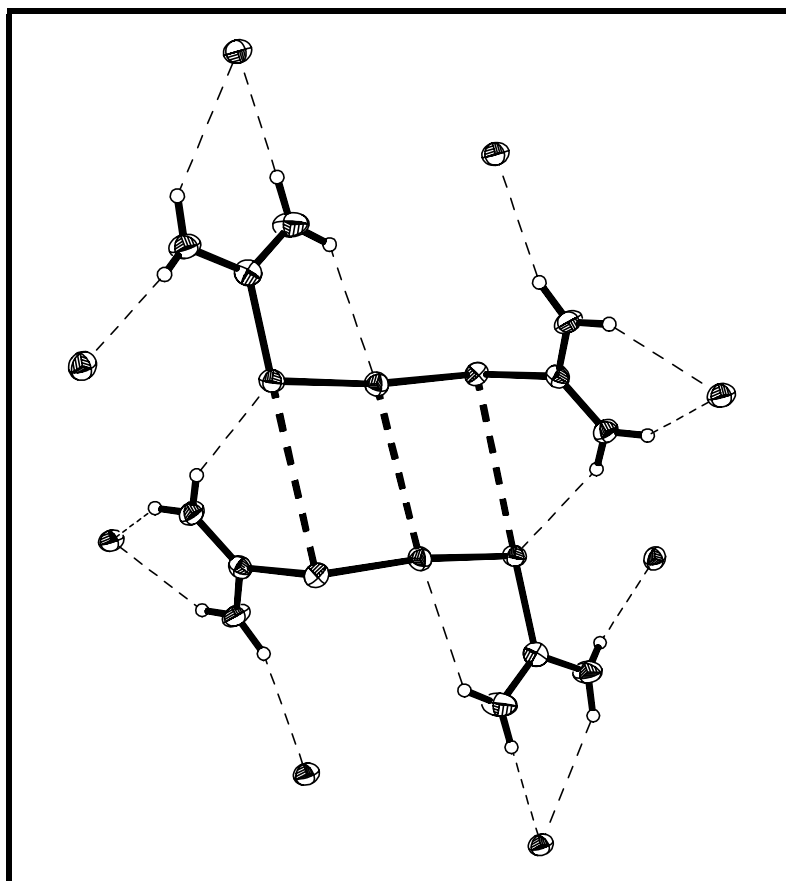


Abb. 4.29.: Dimer von **26** mit den an den H–Brücken (dünn gestrichelt) beteiligten Chlorid–Anionen, Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H–Atome mit willkürlichen Atomradien.

**Tabelle 4.38.: Wasserstoffbrückenbindungen in **26** [pm] und [°].**

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)–H(1B)...Au	86(2)	263(4)	328.4(4)	133(4)
N(3)–H(3B)...Se(1)#1	86(2)	268(3)	348.1(4)	156(5)
N(1)–H(1A)...Cl#2	87(2)	238(3)	322.7(4)	164(5)
N(2)–H(2A)...Cl#2	86(2)	265(4)	340.9(4)	149(5)
N(2)–H(2B)...Cl#3	85(2)	243(2)	327.1(4)	168(5)
N(3)–H(3A)...Cl	85(2)	251(4)	323.7(4)	143(4)
N(4)–H(4A)...Cl	87(2)	246(3)	325.4(4)	152(4)
N(4)–H(4B)...Cl#4	86(2)	237(2)	320.3(3)	161(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 :  $-x, -y+1, -z+1$    #2 :  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$    #3 :  $x, -y+1, z+1/2$    #4 :  $x, y+1, z$

Die 6 H–Brücken pro Monomer mit Cl–Anionen als Akzeptor zählen zu den klassischen H–Brücken nach *Pauling*<sup>[35]</sup>. Das Chlorid–Anion wird dabei unsymmetrisch von 6 H–Atomen aus 4 verschiedenen Kationen umgeben (Abb. 4.30.). Neben dem Chlorid–Anion dient das Se–Atom als Akzeptor für eine starke H–Brücke ( $\text{H}\cdots\text{Se} = 268(3) \text{ pm}$ , die Summe der *van der Waals*–Radien beträgt  $320 \text{ pm}$ <sup>[35]</sup>). Ungewöhnlich ist die Ausbildung einer H–Brücke mit einem Gold–Atom als Akzeptor. Der kurze  $\text{Au}\cdots\text{H}$ –Abstand ( $264(4) \text{ pm}$  / die Summe der *van der Waals*–Radien beträgt  $286 \text{ pm}$ <sup>[35, 162]</sup>) und der große  $\text{N–H}\cdots\text{Au}$ –Winkel ( $133(4)^\circ$ ) dürften eine Einordnung als H–Brücke jedoch rechtfertigen. Ebenso wird bei der Beurteilung der  $\text{Au}\cdots\text{H}$ –Abstände in  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2(\text{Fecp}_2))]$  ( $273$  und  $276 \text{ pm}$ )<sup>[184]</sup> argumentiert, wobei diese noch deutlich größer sind als in **26**. Weitere Komplexe, in denen Nebengruppenmetalle als Akzeptoren fungieren, sind literaturbekannt<sup>[185]</sup>.

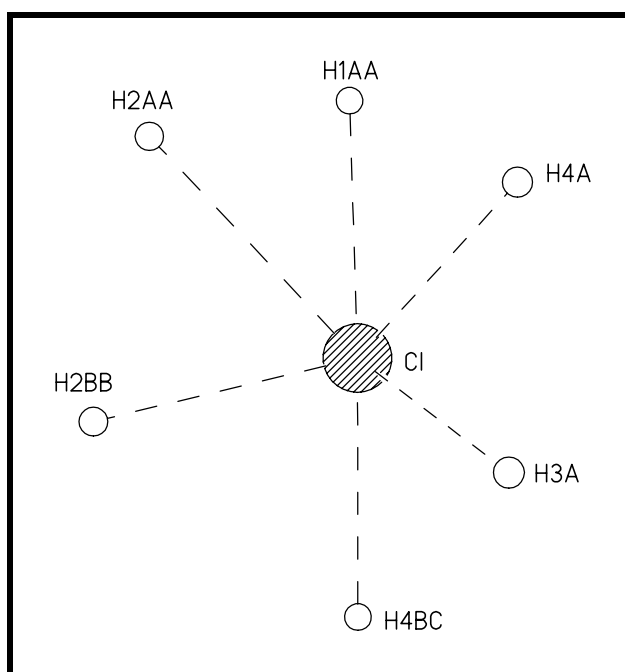


Abb. 4.30.: H–Brücken zum Chlorid–Anion in **26**, willkürliche Atomradien, die Wasserstoffatome gehören zu 4 Monomeren (H3A und H4A aus der asymmetrischen Einheit des Anions, die anderen aus den Molekülen A bis C).

Neben den schon genannten kurzen interionischen  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ – und  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Kontakten, die zur Ausbildung von Dimeren führen, bestehen noch weitere relativ lange interionische  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ – ( $394,29(4) \text{ pm}$ ) und  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ –Abstände ( $395,37(6) \text{ pm}$ ), so daß weitere  $\text{Au}_2\text{Se}_4$ –Parallelogramme gebildet werden. Die  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ –Abstände sind dabei allerdings zu

lang für bindende Wechselwirkungen (s. o.), während die Se $\cdots$ Se–Kontakte etwas kürzer sind als die Summe der *van der Waals*–Radien, was auf leicht bindende Wechselwirkungen zwischen den Se–Atomen hindeutet. Ein weiterer Hinweis auf bindende Kontakte ist die Lage der so gebildeten Au<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–Flächen im Kristall (Abb. 4.31.). Zusammen mit den Au<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–Flächen der Dimere bilden sie gefaltete Bänder (der Faltwinkel zwischen den idealisierten Au<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>–Flächen beträgt 77,9°), die entlang der b–Achse verlaufen. Die Bänder wiederum werden durch kurze Kontakte zwischen den Se(2)–Atomen (363,69(9) pm) zu Schichten parallel zur bc–Fläche verbunden (Abb. 4.31.).

**Tabelle 4.39.: Zwischenmolekulare Au $\cdots$ Au– und Se $\cdots$ Se–Kontakte in 26.**

Au $\cdots$ Au#1	333,94(3) pm	Se(1) $\cdots$ Se(2)#2	395,37(6) pm
Se(1) $\cdots$ Se(2)#1	357,36(6) pm	Se(2) $\cdots$ Se(2)#3	363,69(9) pm
Au $\cdots$ Au#2	394,29(4) pm		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x, 1-y, 1-z$  #2  $-x, 2-y, 1-z$  #3  $-x, y, 0.5-z$

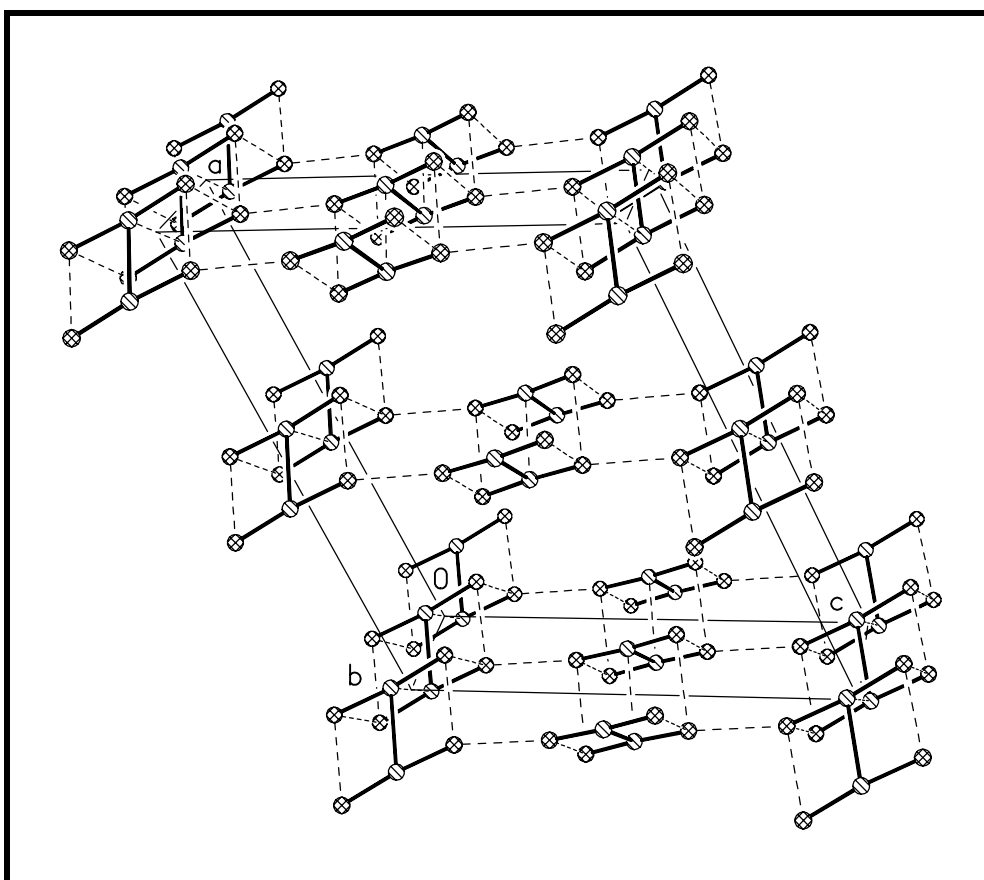


Abb. 4.31.: Zwischenmolekulare Au $\cdots$ Au– und Se $\cdots$ Se–Kontakte in **26**, zur besseren Übersicht sind nur die Au– und Se–Atome dargestellt, willkürliche Atomradien.

Durch die große Zahl von H–Brücken und anderen zwischenmolekularen Wechselwirkungen entsteht ein dreidimensional stark vernetzter supramolekularer Ionenverband (Abb. 4.32.).

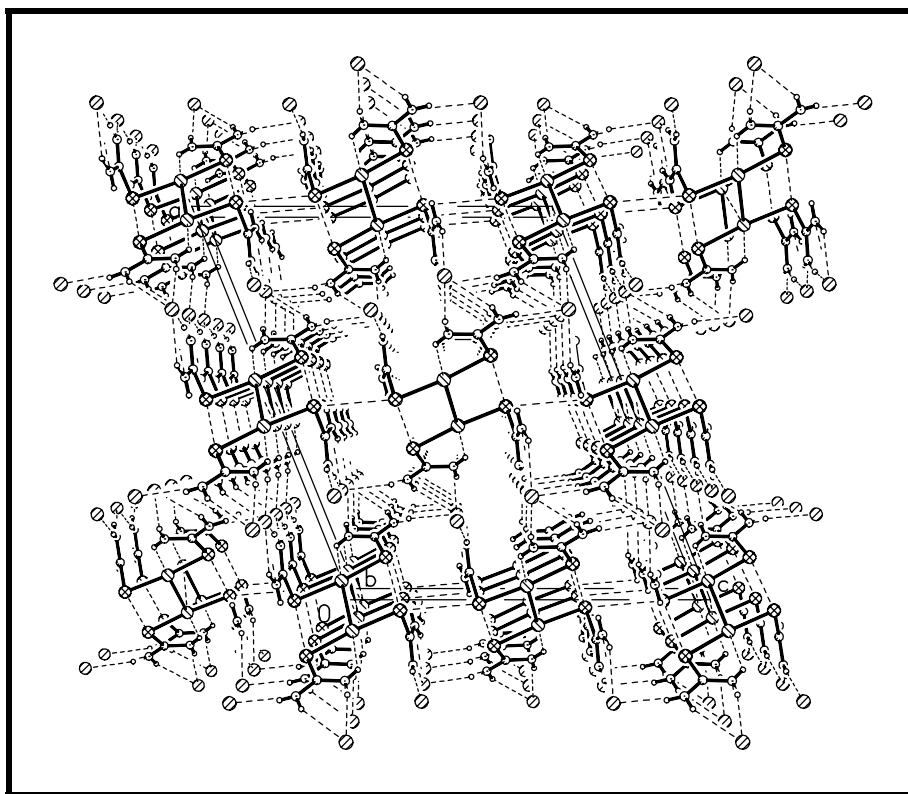


Abb. 4.32.: Packungsbild von **26**, Blickrichtung entlang der b–Achse, willkürliche Atomradien.

**Tabelle 4.40.: Bindungslängen [pm] und –Winkel [°] von **26**.**

Au–Se(2)	240.11(5)	C(1)–N(2)	131.2(6)
Au–Se(1)	240.66(5)	Se(2)–C(2)	190.9(4)
Se(1)–C(1)	189.7(4)	C(2)–N(3)	130.8(5)
C(1)–N(1)	130.7(6)	C(2)–N(4)	132.7(5)
Se(2)–Au–Se(1)	173.993(15)	C(2)–Se(2)–Au	96.68(12)
C(1)–Se(1)–Au	100.76(13)	N(3)–C(2)–N(4)	120.0(4)
N(1)–C(1)–N(2)	119.7(4)	N(3)–C(2)–Se(2)	118.8(3)
N(1)–C(1)–Se(1)	121.7(3)	N(4)–C(2)–Se(2)	121.2(3)
N(2)–C(1)–Se(1)	118.6(3)		

## 5. Sonstige Strukturen

Bei der Suche nach alternativen Syntheserouten zur Darstellung von Selenolato- oder Selenido-Komplexen konnten von den Zwischenprodukten  $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$  (**27**),  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$  (**28**) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$  (**29**) für Röntgenstrukturen geeignete Einkristalle gezüchtet werden.

Die Komplexe **27** und **28** wurden nach der leicht modifizierten Methode von *Jennings* und *Wojcicki*<sup>[186]</sup> dargestellt. Aus den Verbindungen sollten dann nach der Methode von *Salama* und *Bernard*<sup>[187]</sup> zur Darstellung von organischen Diseleniden die Komplexe  $[\{\text{cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2-\mu,\eta^1-\text{Se}_2]$  und  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^1-\text{Se}_2]$  bzw. neue organometallische Selenolato-Komplexe synthetisiert werden (Abb. 5.1.). Aus den bei den Umsetzungen erhaltenen Produktgemischen ließen sich jedoch keine sauberen Substanzen isolieren. Es ist zu vermuten, daß mit  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  zu einem großen Teil nicht wie gewünscht die  $\text{Se}-\text{C}-$ , sondern die Übergangsmetall-Selen-Bindung gespalten wird.

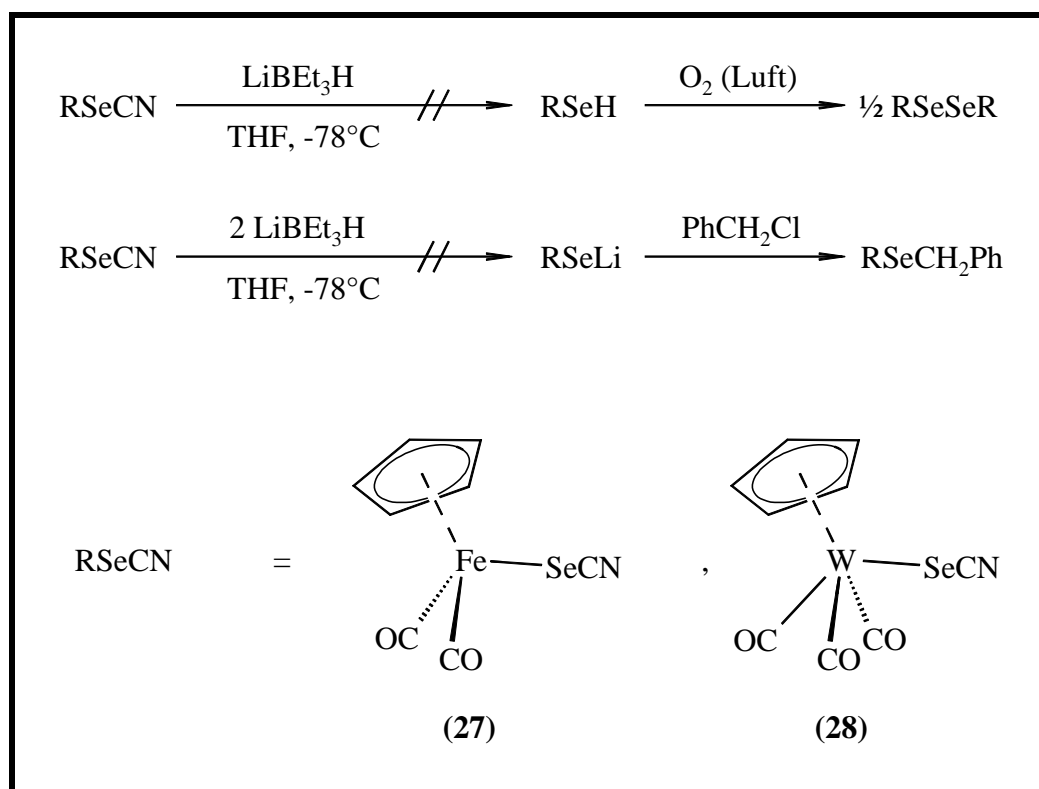


Abb. 5.1.: Versuch der Darstellung von neuen organometallischen Eisen- und Wolframselenido- und selenolato-Komplexen nach *Salama* und *Bernard*<sup>[187]</sup>.

Der Komplex **29** lässt sich durch die Substitution eines  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}]$  durch Selenoharnstoff oder durch die direkte Komplexierung von Selenoharnstoff an das Cu-Atom von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCl}]$  in guten Ausbeuten darstellen (Abb. 5.2.).

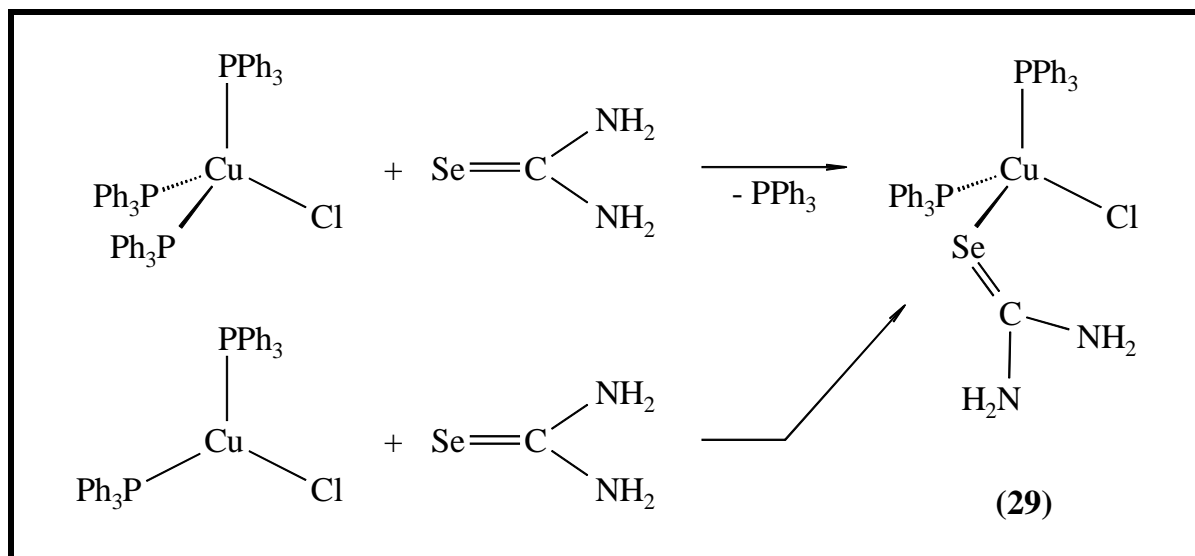


Abb. 5.2.: Darstellung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$  (**29**).

Versuche, den Selenoharnstoff-Liganden nach der Methode von *Stockel* und *Dumas*<sup>[12c]</sup> selektiv in Selenolato-Liganden zu überführen, blieben erfolglos (Abb. 5.3.).

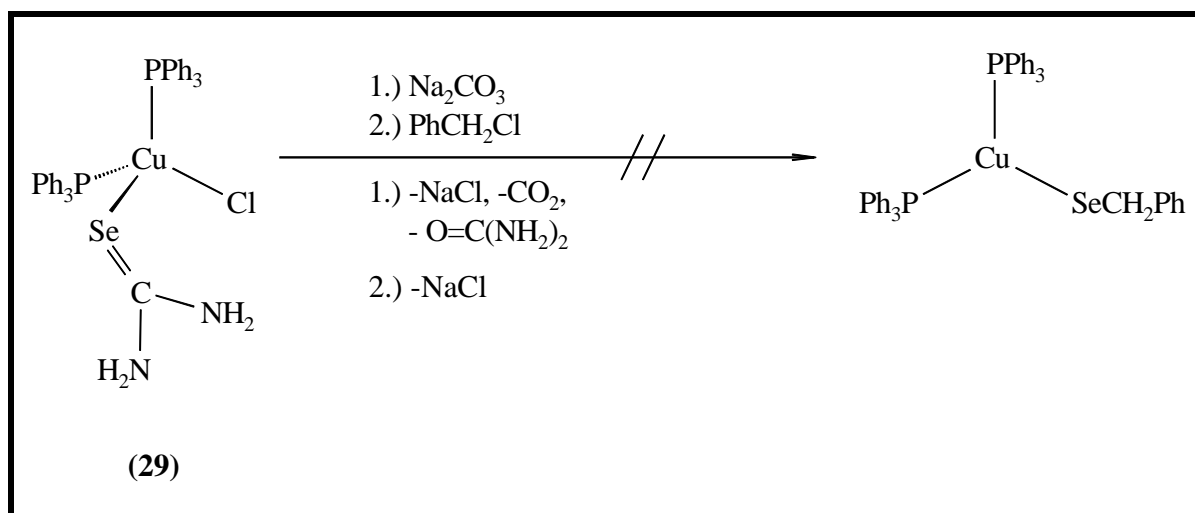


Abb. 5.3.: Versuch der Darstellung eines neuen Kupfer-Selenolato-Komplexes nach der Methode von *Stockel* und *Dumas*<sup>[12c]</sup>.



Der Komplex **29** wurde neben der Röntgenstrukturanalyse  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch nachgewiesen. Im Massenspektrum (EI) sind nur kleinere Komplexfragmente zu erkennen.

Die Werte für die chemischen Verschiebungen des  $^{77}\text{Se}$ - ( $\delta = 140,7$  ppm in  $\text{D}_6$ -DMSO) und des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = -5,4$  ppm in  $\text{D}_6$ -DMSO) unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Werten für die freien Liganden  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  ( $\delta = 156$  ppm in  $\text{D}_4$ -Methanol<sup>[188]</sup>) und  $\text{PPh}_3$  ( $\delta = -6$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[126]</sup>);  $^2\text{J}_{\text{Se-P}}$ -Kopplungen sind in beiden Spektren nicht zu beobachten.

### 5.1. Kristallstruktur von $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$ (**27**)

Einkristalle von **27** entstanden bei  $-30^\circ\text{C}$  durch flüssig-flüssig-Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) in eine Dichlormethanolösung als orangene Plättchen. Die Verbindung kristallisiert mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und 2 unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$ .

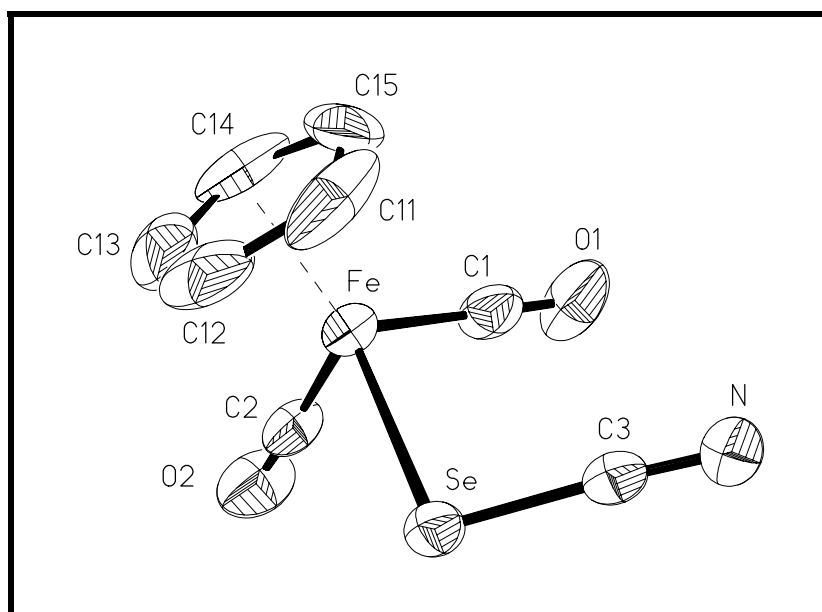


Abb. 5.4.: ein Molekül der asymmetrischen Einheit in der Kristallstruktur von  $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$  (**27**), ohne Wasserstoffatome, Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Fe–Se–Bindungen liegen mit Werten von jeweils 240,77(15) pm am unteren Rand für entsprechende Bindungslängen in Strukturen mit  $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSe}]$ –Fragmenten. Die Fe–Se–Bindungslängen in anderen Strukturen mit diesem Fragment betragen z.B. 241,3(3) pm in  $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSePh}]^{[189]}$ , 241,5(2) pm in  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{–SeCH}_2\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}]^{[21h]}$ , 244,3(1) / 244,5(1) pm in  $[\{\text{cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{–}\mu\text{–SeMn}(\text{CO})_2\text{cp}]^{[36]}$ , 244,9(1) pm in  $[\{\text{cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{Se}]^{[37]}$ , 242,7(1) / 243,3(1) / 244,8(1) pm in  $[\{\text{cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{Se}]\text{BF}_4^{[37]}$  und 240,56(9) pm / 244,01(8) pm in  $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{–SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2]$  (6).

Die Bindungswinkel an den Se–Atomen sind mit Werten von 100,5(2) und 102,4(3)° etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel.

Die beiden Selenocyanato–Liganden sind annähernd linear ( $\angle \text{Se–C(3)–N} = 176,7(8)$  und  $177,0(7)^\circ$ ). Die Se–C(3)– bzw. die C(3)–N–Bindungslängen (182,2(10) und 183,2(9) bzw. 114,8(11) und 114,9(10) pm) zeigen dabei keine Auffälligkeiten und weichen im Rahmen der Standardabweichungen kaum von den entsprechenden Bindungslängen in anderen Selenocyanato–Komplexen ab (z.B. in  $[\text{Au}(\text{SeCN})_4]^-$  : 184,1(9) bis 184,5(9) bzw. 113,1(12) bis 115,3(12) pm<sup>[190]</sup>; in  $[\text{Pd}(\text{dppm})(\text{CN})(\text{SeCN})]$  181,6(13) bzw. 109,7(16) pm<sup>[191]</sup>; in  $[\text{ReCl}_5(\text{SeCN})]^{2-}$  : 176,3(6) und 183,3(3) bzw. 116,3(7) und 112,3(3) pm<sup>[192]</sup> und in  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{SeCN})_2]$  /  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{SeCN})_2]$ : 182,0(9) bis 183,7(10) bzw. 113,6(15) bis 114,8(12) pm<sup>[193]</sup>).

**Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 27.**

Fe–cp (Zentrum)	171.1(4)	Fe'–cp' (Zentrum)	172.3(4)
Fe–C(1)	176.5(9)	Fe'–C(2')	176.6(8)
Fe–C(2)	176.7(9)	Fe'–C(1')	177.4(9)
Fe–Se	240.77(15)	Fe'–Se'	240.77(15)
C(1)–O(1)	113.3(10)	C(1')–O(1')	114.6(9)
C(2)–O(2)	114.3(10)	C(2')–O(2')	115.7(9)
Se–C(3)	183.2(9)	Se'–C(3')	182.2(10)
C(3)–N	114.9(10)	C(3')–N'	114.8(11)

**Tabelle 5.2.: Ausgewählte Bindungswinkel [pm] von 27.**

C(1)–Fe–C(2)	92.9(4)	C(2')–Fe'–C(1')	94.5(4)
C(1)–Fe–Se	91.0(3)	C(2')–Fe'–Se'	92.7(2)
C(2)–Fe–Se	89.5(3)	C(1')–Fe'–Se'	89.3(3)
O(1)–C(1)–Fe	179.0(10)	O(1')–C(1')–Fe'	177.3(7)
O(2)–C(2)–Fe	177.9(8)	O(2')–C(2')–Fe'	177.3(7)
C(3)–Se–Fe	100.5(2)	C(3')–Se'–Fe'	102.4(3)
N–C(3)–Se	177.0(7)	N'–C(3')–Se'	176.7(8)

## 5.2. Kristallstruktur von $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$ (28)

Einkristalle von **28** entstanden bei  $-30^\circ\text{C}$  durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) in eine Dichlormethanolösung als rote Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

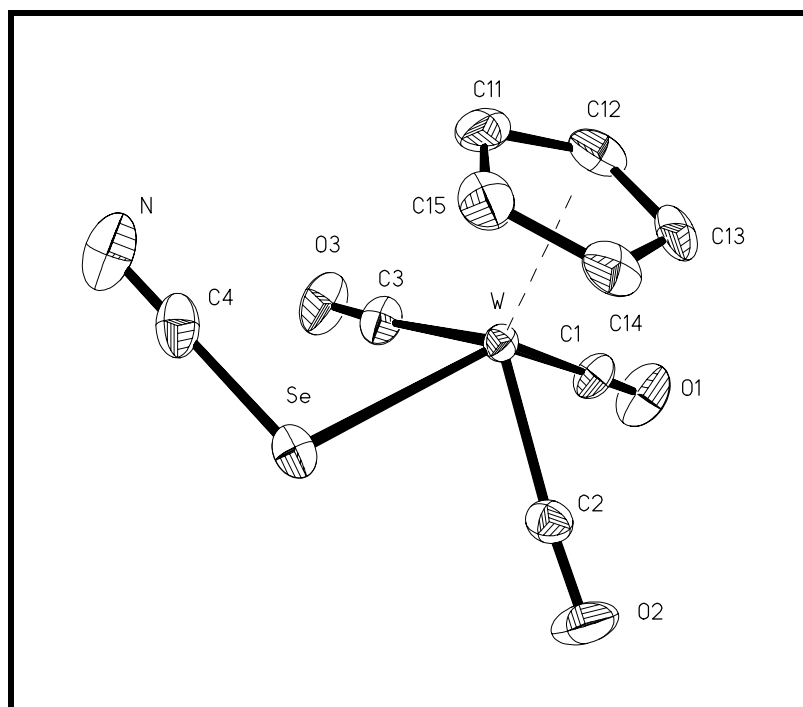


Abb. 5.5.: Kristallstruktur von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$  (**28**), ohne Wasserstoffatome, Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Die W–Se–Bindungslänge (264,18(10) pm) liegt im Bereich einer typischen W–Se–Einfachbindung und zeigt gute Übereinstimmung mit den W–Se–Bindungslängen in [ $\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2\text{-}\mu,\eta^l\text{-Se}_4$ ] (**8**) (263,99(11) und 264,29(10) pm),  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC(=O)NMe}_2]$  (**9**) (263,08(8) pm) und anderen Komplexen mit dem  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSe}]$ -Fragment<sup>[21]</sup> (vgl. Kap. 3.2.1.).

Der Bindungswinkel am Se–Atom ist mit  $100,1(3)^\circ$  wie in der Struktur von **27** ( $100,5(2)$  und  $102,4(3)^\circ$ ) kleiner als der ideale Tetraederwinkel.

Die Geometrieparameter des Selenocyanat–Liganden ( $\angle \text{N–C(4)–Se} = 179,3(9)^\circ$ ;  $\text{Se–C(4)} = 185,2(9)$  pm und  $\text{C(4)–N} = 111,8(12)$  pm) zeigen keine Auffälligkeiten im Vergleich mit anderen Strukturen von Selenocyanato–Komplexen (vgl. Kap. 5.1.).

**Tabelle 5.3.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$  von **28**.**

W–cp (Zentrum)	198.9(4)	C(1)–O(1)	113.2(10)
W–C(2)	198.7(8)	C(2)–O(2)	114.5(10)
W–C(1)	199.1(8)	C(3)–O(3)	112.3(11)
W–C(3)	202.6(9)	Se–C(4)	185.2(9)
W–Se	264.14(10)	C(4)–N	111.8(12)
C(2)–W–C(1)	74.6(3)	O(1)–C(1)–W	178.0(7)
C(2)–W–C(3)	111.0(3)	O(2)–C(2)–W	175.8(8)
C(1)–W–C(3)	79.1(3)	O(3)–C(3)–W	176.2(8)
C(2)–W–Se	76.9(2)	C(4)–Se–W	100.1(3)
C(1)–W–Se	134.2(2)	N–C(4)–Se	179.3(9)
C(3)–W–Se	78.6(2)		

### 5.3. Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$ (**29**)

Einkristalle von **29** entstanden bei  $-30^\circ\text{C}$  durch flüssig–flüssig–Diffusion von Petrolether ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) in eine Dichlormethanolösung als farblose Prismen. Die Verbindung kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe P-1.

Die H–Atome des Selenoharnstoffliganden wurden frei verfeinert, die N–Atome sind planar koordiniert.

Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database CCDC*, Version Oktober 1999<sup>[11]</sup>, ergab, daß die Struktur von **29** (Abb. 5.6.) die erste eines Selenoharnstoff–Kupfer–Komplexes ist.

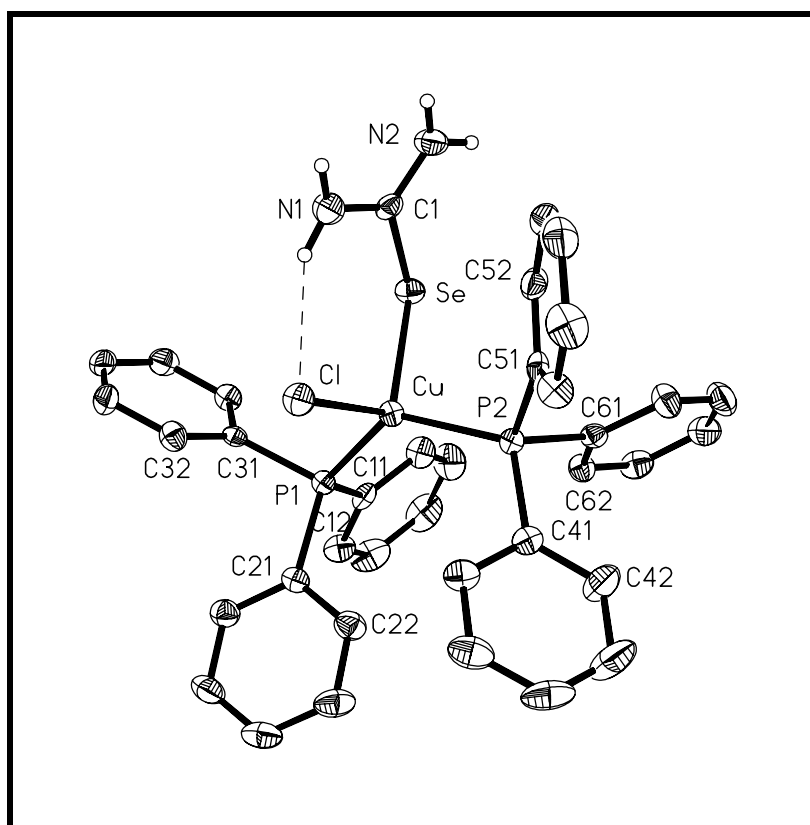


Abb. 5.6.: Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$  (**29**), ohne Wasserstoffatome der Phenylringe, die H–Atome des Selenoharnstoff–Liganden mit willkürlichen Atomradien, Thermaellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Aufgrund der erheblichen Unterschiede im sterischen Anspruch der Liganden ist das Cu-Atom in der Struktur von **29** stark verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der P(1)–Cu–P(2)–Winkel mit  $129,60(3)^\circ$  erwartungsgemäß am größten ist. Ebenfalls größer als der ideale Tetraederwinkel ist der Winkel Cl–Cu–Se ( $112,49(2)^\circ$ ), was möglicherweise auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem der Selenoharnstoff–H–Atome und dem Cl–Atom (vgl. Abb. 5.6.) bzw. auf die Ringspannung des so gebildeten H–N(1)–C(1)–Se–Cu–Cl–Ringes zurückzuführen ist. Die anderen Bindungswinkel am Cu–Atom betragen  $101,99(2)$  bis  $106,02(8)^\circ$ .

Zwei der H–Atome des Selenoharnstoffliganden, die nicht an der genannten intramolekularen H–Brücke beteiligt sind, bilden intermolekulare H–Brücken mit dem Cl–Atom eines der benachbarten Moleküle aus, während das Se–Atom des gegenüberliegenden Nachbarmoleküls als nichtklassischer Akzeptor für das verbleibende Wasserstoff–Atom fungiert (Tab. 5.4.). Dadurch werden die einzelnen Moleküle zu polymeren Ketten parallel zur a–Achse verbunden, wobei sich die polaren Cl– und Selenoharnstoff–Liganden mit sämtlichen H–Brücken im zentralen Bereich der jeweiligen Molekül–Kette befinden, während die großen unpolaren  $\text{Ph}_3\text{P}$ –Gruppen die Ketten nach außen abschirmen (Abb. 5.7.).

**Tabelle 5.4.: Wasserstoffbrückenbindungen von **29** [pm] und  $^\circ$ .**

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)–H(2)...Cl	87(3)	260(4)	337.5(3)	149(3)
N(1)–H(1)...Cl#1	89(2)	252(3)	334.4(3)	155(2)
N(2)–H(3)...Cl#1	85(3)	263(3)	337.5(3)	146(2)
N(2)–H(4)...Se#2	84(3)	274(3)	355.7(3)	163(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1:  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$  / #2:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$

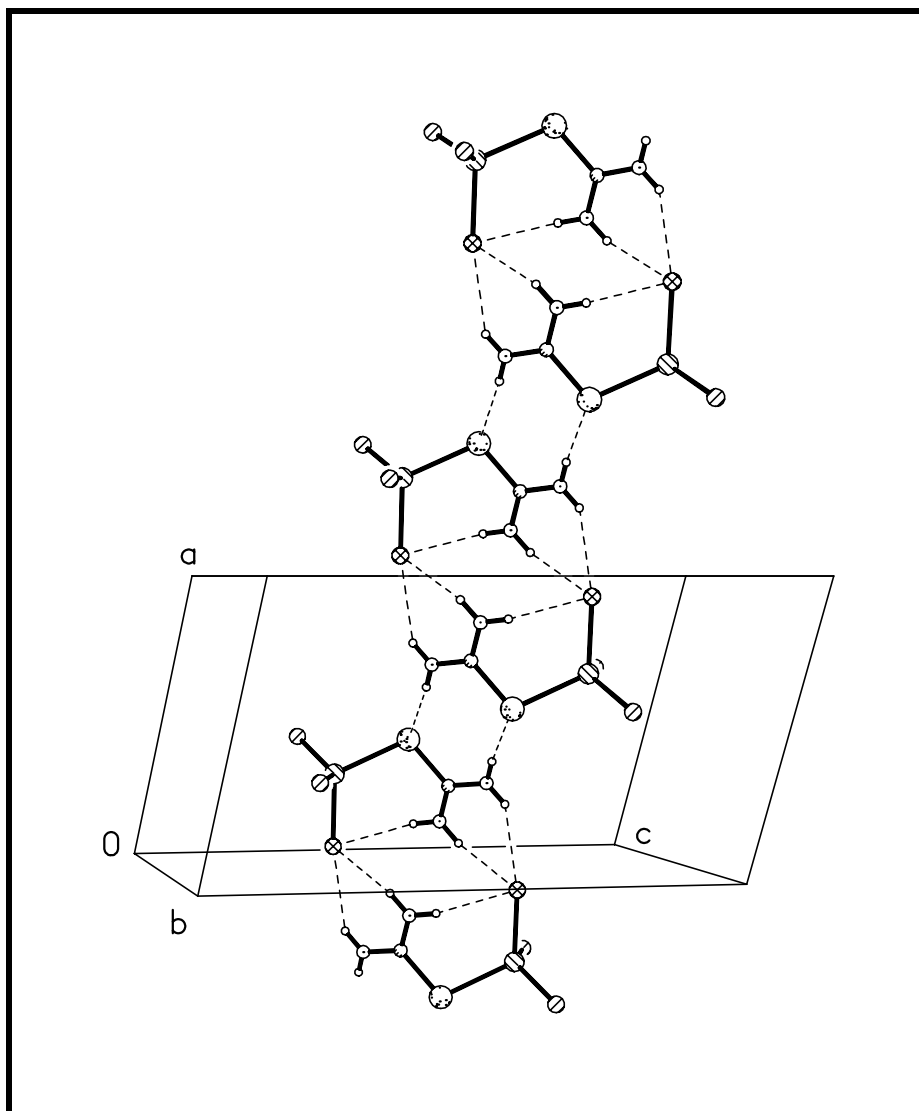


Abb.5.7.: H-Brücken in der Struktur von **29**, zur besseren Übersicht ohne Phenyl-Ringe der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Gruppen, willkürliche Atomradien.

Die Cu–Se–Bindung liegt mit 250,37(5) pm innerhalb des sehr großen Bereiches von Bindungslängen zwischen Cu(I)– und dreibindigen Se–Atomen (237,9 bis 274,4 pm)<sup>[35]</sup>. Ähnliche Cu–Se–Bindungslängen wie in **29** wurden z.T. in den Strukturen von  $[\text{Ph}_3\text{PCu}\{\mu\text{-SeC}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$  (239,6(2) und 251,9(2) pm<sup>[194]</sup>),  $[\text{Ph}_3\text{PCu}(\mu\text{-SePh})_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$  (240,6(1) bis 261,7(1) pm<sup>[195]</sup>),  $[\text{CuSe}\{(\text{CH}_2)_3\}_4]^+[\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$  (242 bis 252 pm / Angaben ohne Standardabweichungen<sup>[196]</sup>) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$  (252,6(2) pm<sup>[10]</sup>) ermittelt. Die Se–C–Bindung (187,6(3) pm) des koplanaren Selenoharnstoff–Liganden (die größte Abweichung von der idealen Ebene durch die 4 Nichtwasserstoff–Atome beträgt 1,10 pm für C(1)) zeigt eine bessere Übereinstimmung mit der Se–C–Bindungslänge in freiem Selenoharnstoff (186,7(4) pm<sup>[183]</sup>) als die entsprechenden Bindungslängen in Strukturen von

Gold–Selenoharnstoff–Komplexen (mittlere Se–C–Bindungslänge = 190,0 pm / vgl. Kap. 4.7.3.3.). Daraus ist zu schließen, daß in den Gold–Komplexen eine stärkere Metall–Selen–Bindung vorliegt als in **29**.

Der Bindungswinkel am Se–Atom ist mit 106,02(8)° etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel.

Die Cu–Cl–Bindungslänge entspricht mit 239,00(8) pm einer typischen Cu–Cl–Einfachbindung ([Cu(I)(KZ 4)–Cl (terminal): 236,1 ± 6,5 pm<sup>[164]</sup>). In Gold–Selenoharnstoff–Komplexen (vgl. Kap. 4.7.3.3.) liegt das Chlor dagegen als Chlorid–Anion unkomplexiert vor.

Die Cu–P–Bindungen liegen mit 226,04(8) und 227,21(8) pm innerhalb der Standardabweichungen für den entsprechenden Durchschnittswert (Cu–PPh<sub>3</sub>: 225,2 ± 4,4 pm)<sup>[164]</sup>.

Die weiteren Geometrieparameter in der Struktur von **29** zeigen keine Auffälligkeiten und sollen hier nicht diskutiert werden.

**Tabelle 5.5.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **29**.**

Cu–P(1)	226.04(8)	P(1)–C(31)	182.7(3)
Cu–P(2)	227.21(8)	P(1)–C(21)	182.8(3)
Cu–Cl	239.00(8)	P(1)–C(11)	183.5(2)
Cu–Se	250.37(5)	P(2)–C(61)	182.4(3)
Se–C(1)	187.6(3)	P(2)–C(41)	182.6(3)
C(1)–N(2)	131.2(3)	P(2)–C(51)	183.6(3)
C(1)–N(1)	131.7(3)		
P(1)–Cu–P(2)	129.60(3)	N(2)–C(1)–Se	120.8(2)
P(1)–Cu–Cl	102.88(3)	N(1)–C(1)–Se	120.6(2)
P(2)–Cu–Cl	104.01(3)	C(31)–P(1)–Cu	110.86(8)
P(1)–Cu–Se	101.99(2)	C(21)–P(1)–Cu	116.05(8)
P(2)–Cu–Se	105.83(2)	C(11)–P(1)–Cu	118.78(9)
Cl–Cu–Se	112.49(2)	C(61)–P(2)–Cu	116.12(8)
C(1)–Se–Cu	106.02(8)	C(41)–P(2)–Cu	118.71(9)
N(2)–C(1)–N(1)	118.6(3)	C(51)–P(2)–Cu	110.30(8)



## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Präparative und apparative Arbeitstechniken, Chemikalien

Alle Reaktionen wurden nach Standard–Schlenk–Methoden unter N<sub>2</sub>–Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde zuvor bei 80 bis 100°C über einen BTS–Katalysator der Firma *BASF* nachgereinigt und über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator (Blaugel) getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert, nach Standardmethoden getrocknet bzw. entgast und in Schlenk–Kolben unter N<sub>2</sub>–Atmosphäre aufbewahrt.

Säulenchromatographische Trennungen der Reaktionsgemische erfolgten unter Verwendung von Kieselgel (mesh 70 – 230, *Merck*, Darmstadt)

Folgende Edukte wurden nach Literaturmethoden dargestellt: Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>[197]</sup>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>[198]</sup>, [cpFe(CO)<sub>2</sub>Cl]<sup>[199]</sup>, [cpW(CO)<sub>3</sub>Cl]<sup>[200]</sup>, <sup>tert</sup>Bu<sub>2</sub>PBr<sup>[201]</sup>, <sup>tert</sup>BuPCl<sub>2</sub><sup>[202]</sup>, (tht)AuCl<sup>[203]</sup>, [( $\eta^6$ –C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sup>[204]</sup>, [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>CuCl]<sup>[205]</sup>, [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CuCl]<sup>[205]</sup>

Nichtaufgeführte Chemikalien waren kommerziell erhältlich (*Acros*, *Aldrich*, *Bayer*, *Fluka*, *Merck*).

Alle angegebenen Schmelz– und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat 530 der Firma *Büchi* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

Sämtliche NMR–Spektren wurden mit Geräten des Typs AC 200 bzw. AM 400 der Firma *Bruker* aufgenommen:

- $^1\text{H}$ –NMR: 200,1 MHz, Referenz: TMS bzw. Restprotonengehalt der verwendeten Lösungsmittel
- $^{13}\text{C}$ –NMR: 50,32 MHz, Referenz: TMS bzw.  $^{13}\text{C}$ –Signale der deuterierten Lösungsmittel
- $^{31}\text{P}$ –NMR: 81,0 MHz, Referenz:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%–ig) extern
- $^{77}\text{Se}$ –NMR: 38,2 MHz, Referenz:  $\text{Me}_2\text{Se}$  (100 %) extern

Die  $^{13}\text{C}$ –,  $^{31}\text{P}$ – und  $^{77}\text{Se}$ –NMR–Spektren sind  $^1\text{H}$ –entkoppelt. Tieffeldverschiebungen sind bezüglich des Standards mit positivem, Hochfeldverschiebungen mit negativem Vorzeichen versehen.

Die Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8430 der Firma *Finnigan* mittels Elektronenstoßionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) für neutrale Moleküle und Komplexe bzw. mittels Fast–Atom–Bombardment (FAB, Matrix NBA) für ionische Substanzen aufgenommen.

Die Infrarotspektren wurden auf einem Spektrometer vom Typ FTS 165 der Firma *Biorad* aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr–Preßling oder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Lösungen in Küvetten mit KBr–Platten im Bereich von  $\nu = 4000$  bis  $220\text{ cm}^{-1}$  vermessen.

Die UV–VIS–Spektren wurden auf einem Spektrometer vom Typ Lambda 15 der Firma *Perkin Elmer* unter Verwendung von Quarz–Küvetten mit Schichtdicke 1 cm aufgenommen.

## 6.2. Kristallographische Methoden

Die jeweiligen Kristallisationsmethoden sind in den Strukturdiskussionen angegeben.

Die für die Strukturlösungen und –verfeinerungen erforderlichen Intensitätsdaten wurden in Eigenarbeit auf den vollautomatischen, computergesteuerten Vierkreisdiffraktometern *Siemens* P4 (Verbindungen **1, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 16, 21, 22, 23, 24, 25, 28, 29**) und *Stoe* STADI-4 (Verbindungen **3, 27**) sowie auf einem Flächenzähler *Bruker* SMART 1000 CCD (Verbindung **26**) mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,073$  pm) im  $\omega$ - (*Siemens* P4), bzw.  $\omega/\theta$ -Modus (*Stoe* STADI-4, *Bruker* SMART 1000 CCD) gesammelt. Die Messungen erfolgten bei  $-100^\circ\text{C}$  (*Siemens* P4) bzw. bei  $-130^\circ\text{C}$  (*Stoe* STADI-4, *Bruker* SMART 1000 CCD). Die notwendige Kühlung wurde mit Hilfe des Tieftemperaturaufsatzes LT-2 der Firma Siemens unter Verwendung von N $_2$  als Kältegas erreicht.

Zur Verfeinerung der Zellkonstanten wurden entweder die Orientierungsmatrices anhand von Diffraktometerwinkeln in einem bestimmten  $2\theta$ -Bereich (*Siemens* P4),  $\pm \omega$ -Werte (*Stoe* STADI-4) oder die Diffraktometerwinkel aller signifikanten Reflexe (*Bruker* SMART 1000 CCD) verfeinert.

Die Absorptionskorrekturen erfolgten nach allen Datensammlungen mit Ausnahme der von **26** durch semiempirische  $\psi$ -scans<sup>[206]</sup>. Die Absorptionsfehler in der Datensammlung von **26** wurden durch Mehrfachmessungen nahezu aller signifikanten Reflexe („multiple scans“) mit Hilfe des *Bruker*-firmeneigenen Programms SADABS korrigiert.

Die Messungen erfolgten mit Hilfe von firmeneigener Software (*Siemens* XSCANS, *Stoe* DIF4, *Bruker* SMART). Die Intensitätsdaten wurden mit den Programmen REDU4 (*Stoe*), SAINT (*Bruker*) oder mit dem im Steuerprogramm integrierten Unterprogramm XDISK (*Siemens*) reduziert. Alle weiteren Berechnungen (Absorptionskorrektur, Strukturlösung und –verfeinerung, Anfertigung von Tabellen) wurden mit den Programmen SHELXS-86/97<sup>[207]</sup>, SHELXL-93/97<sup>[208]</sup> und den Unterprogrammen XEMP, XPREP und XCIF bzw. CIFTAB durchgeführt. Zur Anfertigung der Bilder wurde das Programm XP der Firma Siemens verwendet.

Die Strukturen wurden entweder mit der *Patterson*-Methode oder mit Direkten Methoden gelöst und mit Hilfe von „Least-Squares“-Methoden verfeinert.

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoff-Atome isotrop verfeinert. Die Kohlenstoff-gebundenen H-Atome wurden dabei mit Hilfe eines „Reiter-Modells“ mit festen Bindungslängen und dem isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  gesetzt. Ausnahme waren die Methylgruppen, die als starre Gruppen (festgehaltene Bindungslängen und -winkel) verfeinert wurden. Die an Stickstoff gebundenen H-Atome wurden frei verfeinert.

In den Strukturen von **1**, **8**, **9**, **27** und **28** wurden die Strukturverfeinerungen unter Zuhilfenahme der Restraints SIMU (gleicht isotrope und anisotrope Parameter benachbarter Atome unabhängig von gemeinsamen Bindungen an) und DELU (für C-, N- und O-Atome ; gleicht anisotrope Komponenten entlang gemeinsamer Bindungen an) durchgeführt.

Die C-Cl-Bindungen in den halbbesetzten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen von **5** und **25** wurden jeweils mit dem Befehl SADI aneinander angepaßt.

Die Cl-Atome des ungeordneten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküls in der Struktur von **25** wurden mit 50%-iger Besetzung mit den Befehlen ISOR 0,015 und SIMU nur teilweise anisotrop, das C-Atom mit 25%-iger Besetzung isotrop verfeinert. Mit den generierten (1-x, 1-y, -z)-symmetrieäquivalenten Atomen bilden sich so zwei ganze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle mit jeweils halbem Besetzungsgrad.

Für **23** und **28** wurden Extinktionskorrekturen gemäß  $F_{\text{kor.}} = F ; [1 + 0,001 \times F^2 \lambda^3 / \sin 2\theta]^{0,25}$  durchgeführt, die verfeinerten Werte von x betrugen 0,00298(13) und 0,0050(4).

Der *Flack*-Parameter in der Struktur der Verbindung **16**, die in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 kristallisiert, beträgt -0,016(12), woraus folgt, daß die richtige absolute Struktur verfeinert wurde<sup>[92]</sup>.

In der Struktur von **16** wurden die an den beiden nichtklassischen Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome nach dem „Reiter-Modell“ mit den üblichen C-H-Bindungslängen gesetzt. Daraus ergeben sich natürlich auch verfälschte Werte für die H...O-Abstände. Mit dem Befehl *himp* im Molekülgrafikprogramm *Siemens-XP* wurden die Strukturparameter der H-Brücken nachträglich korrigiert.

## 6.3. Experimenteller Teil zu Kap. 2.

### 6.3.1. Allgemeine Darstellung der Komplexe 1 bis 6

#### Route A:

Nach Gladysz<sup>[26]</sup> wird  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (0,5 ml ; 3,8 mmol) mittels einer Spritze zu einer 1 M THF-Lösung von  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  (7,6 ml) in weiteren 30 ml THF gegeben. Die gelbe Lösung wird 3 h refluxiert, wobei sie sich vollständig entfärbt, und weißes  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  ausfällt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Suspension wird graues Selen (600 mg ; 7,6 mmol) auf einmal zugegeben. Das Selen löst sich sofort auf, wobei sich die Reaktionslösung dunkelrot bis dunkelbraun färbt, und es nach ca. 15 s zu einer heftigen Gasentwicklung kommt. Nach ca. 1 h kann das Elektrophil addiert werden {im bezogen auf Se zwei- bis dreifachem Überschuß ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ ) oder äquimolar (3,8 mmol) für  $o\text{-(BrCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$  und  $2,3\text{-(BrCH}_2)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$  bzw. 7,6 mmol für  $[\text{cpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ . Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt und nach 1 h (**6**) bzw. 18 h (**1 bis 5**) im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Nach Filtration der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung über Cellit und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt und umkristallisiert [aus Ethanol (**1** und **2**), Toluol ; Petrolether (30 – 70°C) (**3**), Petrolether (30 – 70°C) (**4**), und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; Petrolether (30 – 70°C) (**5** und **6**) jeweils bei -60°C].

#### Route B:

Eine tiefgrüne Lösung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (504 mg ; 1 mmol) in THF (30 ml) wird mit einer 1 M Lösung von  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  (6 ml) in THF versetzt und 5 h refluxiert. Es entsteht die farblose bis schwach braun gefärbte Suspension von  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Seleninsertion, Umsetzung mit dem Elektrophil und Aufarbeitung entsprechen Route A.

### 6.3.2. Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{SiMe}_3)_2](\text{Fe-Fe})$ (1)

Bei der säulenchromatographischen Reinigung [Petrolether (30 – 70°C), Kieselgel] eluiert **1** als einzige rote Fraktion.

**Ausbeute nach Route A:** 500 mg ; 43 % [bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Ausbeute nach Route B:** 480 mg ; 52 % [bezogen auf  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ].

**Fp.:** 41°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 0,15$  (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,78 (s, 4H  $-\text{CH}_2-$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = -1,5$  (s, 6C,  $-\text{CH}_3$ ); 14,2 (s, 2C,  $-\text{CH}_2-$ ); 209,9 ; 210,7 s,  $\Sigma$  6C,  $-\text{CO}$ ).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 90,4$  (s, 2Se).

**Analyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Se}_2\text{Si}_2$  ( $M = 612,1 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	H
ber.	27,47	3,62
gef.	27,46	3,62

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO):** 2060 st; 2026 sst; 1983 sst.

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 614 (30)  $[\text{M}]^+$ ; 586 (1)  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ; 558 (11)  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ ; 530 (53)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 502 (20)  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 474 (39)  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 446 (100)  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 440 (26)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Se}_2]^+$ ; 412 (9)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Se}_2]^+$ ; 384 (10)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Se}_2]^+$ ; 356 (4)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Se}_2]^+$ ; 328 (38)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Se}_2]^+$ ; 300 (11)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Se}_2]^+$ ; 272 (9)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$ ; 192 (8)  $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$ ; 87 (9)  $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^+$ ; 73 (54)  $[\text{SiMe}_3]^+$ ; 58 (18)  $[\text{SiMe}_2]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefroter kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

### 6.3.3. Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})_2](\text{Fe-Fe})$ (2)

Route A:

Bei der säulenchromatographischen Reinigung [Petrolether (30 – 70°C), Kieselgel] eluiert **2** als rote Fraktion nach Spuren von vier weiteren Fraktionen (alle orange).

Route B:

**2** eluiert als rote Fraktion nach Spuren von zwei weiteren Fraktionen (violett ; orange).

**Ausbeute nach Route A:** 525 mg ; 44 % [bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Ausbeute nach Route B:** 432 mg ; 46 % [bezogen auf  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ].

**Fp.:** 85°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 3,59$  ;  $4,01$  ;  $4,03$  (s,  $\Sigma$  4 H,  $-\text{CH}_2-$ );  $7,30$  (m, 10H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 27,6$  ;  $32,8$  (s,  $\Sigma$  2 C,  $-\text{CH}_2-$ );  $126,7$  ;  $127,8$  ;  $128,5$  ;  $128,8$  ;  $129,0$  (s,  $\Sigma$  10 C, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $139,1$  ;  $139,2$  (s,  $\Sigma$  2 C, *ipso*-C von  $-\text{C}_6\text{H}_5$ );  $210,4$  (s, 6C,  $-\text{CO}$ ).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 222,6$  ;  $273,0$  ;  $295,5$  (s,  $\Sigma$  2 Se).

**Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Se}_2$  ( $M = 619,9 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	H
ber.	38,75	2,28
gef.	38,64	2,44

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]:** 2062 m, br; 2029 st, br; 1987 st, br.

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 622 (14)  $[\text{M}]^+$ ; 538 (25)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 510 (4)  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 482 (5)  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 454 (72)  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 363 (23)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{CH}_2\text{Ph}]^+$ ; 272 (14)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$ ; 192 (5)  $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$ ; 91 (100)  $[\text{CH}_2\text{Ph}]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefroter kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

### 6.3.4. Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu_p\text{-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2](\text{Fe}-\text{Fe})$ (**3**)

Die Darstellung von **3** erfolgte nur über Route A.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung [Toluol : Petrolether (30 – 70°C) = 7:3, Kieselgel] eluiert **3** als rote Fraktion nach Spuren von vier weiteren Fraktionen (alle rotbraun). Die bei der Kristallisation aus Toluol ; Petrolether (30 – 70°C) anfallenden Kristalle enthalten  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Toluol.

**Ausbeute:** 684 mg ; 47 % [bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Fp.:** 117°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 2,31$  (s, 1,5 H,  $-\text{CH}_3$  ; Toluol); 3,73 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 4,16 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 7,19 (m, 2,5 H, Ph- $\text{H}$  ; Toluol); 7,47 (d, 2H, 3,5- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$  Hz); 7,81 (d, 2H, 3,5- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz); 8,15 (d, 2H, 2,6- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$  Hz); 8,31 (d, 2H, 2,6- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 16,6$  (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ); 21,5 (s,  $\frac{1}{2}$  C,  $-\text{CH}_3$  ; Toluol); 31,9 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ); 124,3 ; 124,6 ; 128,3 ; 129,1 ; 129,4 ; 130,0 (s,  $\Sigma$  10 C, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ); 146,3 ; 146,5 (s,  $\Sigma$  2 C,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , *ipso*-C); 208,8 (s, 6C,  $-\text{CO}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die aromatischen C-Atome von Toluol wurden nicht detektiert.

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 274,8$  ; 309,5 (s,  $\Sigma$  2Se).

**Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Se}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ( $M = 756,00 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	H	N
ber.	37,33	2,13	3,71
gef.	37,34	2,28	3,65

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]:** 2066 st; 2035 sst; 1995 sst.

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 712 (2)  $[\text{M}]^+$ ; 628 (3)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 600 (1)  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 572 (2)  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 544 (5)  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 440 (51)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Se}_2]^+$ ; 412 (38)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Se}_2]^+$ ; 384 (24)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Se}_2]^+$ ; 356 (22)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{Se}_2]^+$ ; 326 (38)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Se}_2]^+$ ; 300 (57)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})\text{Se}_2]^+$ ; 272 (100)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$ ; 216 (8)  $[\text{SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$ ; 192 (51)  $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$ ; 136 (94)  $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$ .

**Eigenschaften:** roter kristalliner Feststoff; an der Luft stabil; sehr gut löslich in Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und polaren organischen Lösungsmitteln, schlecht löslich in Petrolether.

### 6.3.5. Darstellung von



Route A:

Bei der säulenchromatographischen Reinigung [Toluol : Petrolether (30 – 70°C) = 1:4, Kieselgel] eluiert **4** als rote Fraktion nach Spuren von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (gelb ; orange).

Route B:

**4** eluiert als einzige rote Fraktion.

**Ausbeute nach Route A:** 348 mg ; 34 % [bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Ausbeute nach Route B:** 120 mg ; 15 % [bezogen auf  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ].

**Fp.:** 165°C.



**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 3,52$  (d, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $H_A^*$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$  Hz);  $3,86$  (d, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $H_B^*$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$  Hz);  $7,04$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 25,3$  (s, 2C,  $-\text{CH}_2-$ );  $128,0$  ;  $129,4$  (s, je 2C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $139,1$  (s, 2C,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , *ipso*-C);  $204,7$  ;  $207,9$  (s,  $\Sigma$  6C,  $-\text{CO}$ ).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 221,3$  (s, 2Se).

**Analyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Se}_2$  ( $M = 541,8 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	H
ber.	31,03	1,49
gef.	31,23	1,50

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]:** 2066 st; 2032 sst; 1991 sst.

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 544 (25)  $[\text{M}]^+$ ; 516 (6)  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ; 488 (34)  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ ; 460 (22)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 432 (13)  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 404 (38)  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 376 (100)  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 272 (85)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$ ; 192 (17)  $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$ ; 104 (29)  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefroter kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

### 6.3.6. Darstellung von



Die Darstellung erfolgte nur nach Route A:

Bei der säulenchromatographischen Reinigung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Kieselgel) eluiert **5** als rote Fraktion nach Spuren von zwei weiteren Fraktionen (beide gelb). Das Produkt bleibt in Lösung bei der Kristallisation nicht stabil.

**Ausbeute:** 520 mg ; 46 % ; Rohprodukt nach Säulenchromatographie und Entfernung des Lösungsmittels.

120 mg ; 11 % kristallisiertes Produkt [beide Angaben bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Zersetzung:**  $>155^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 3,67$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $H_A^*$ );  $4,26$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $H_B^*$ );  $7,70$  (m, 2H,  $7,8-\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ );  $7,91$  (m, 2H,  $6,9-\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ).

\* Die H der  $\text{CH}_2$ -Gruppen bilden ein AB-System, wobei die  $H_A$  aus Molekülsicht nach innen und die  $H_B$  nach außen gerichtet sind.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:  $\delta = 25,8$  (s, 2C,  $-\text{CH}_2-$ ); 128,8 ; 130,7 (s,  $\Sigma$  4 C,  $-\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , C6 bis C9); 140,8 (s, 2C,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , C5 und C10); 155,0 (s, 2C,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , C2 und C3); 207,3 ; 207,7 (s,  $\Sigma$  6 C,  $-\text{CO}$ ).

Analyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}_2$  ( $M = 593,9 \text{ g mol}^{-1}$ ):

	C	H	N
ber.	32,36	1,36	4,72
gef.	31,31	1,72	4,39

IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]: 2035 sst; 1996 st, br.

MS (EI) m/z (%): 596 (19)  $[\text{M}]^+$ ; 568 (11)  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ; 540 (24)  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ ; 512 (9)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 484 (14)  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 456 (30)  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 428 (100)  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 272 (74)  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$ ; 192 (13)  $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$ ; 156 (16)  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$ ; 76 (6)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefroter kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und polaren organischen Lösungsmitteln.

### 6.3.7. Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\{\mu\text{-SeFe}(\text{CO})_2\text{cp}\}_2](\text{Fe}^I\text{-Fe}^I)$ (6)

Die Darstellung erfolgte nur nach Route A:

Bei der säulenchromatographischen Reinigung [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Petrolether (30 – 70°C) = 1:1, Kieselgel] eluiert **6** als rotbraune Fraktion nach Spuren von zwei weiteren Fraktionen (gelb ; orange).

**Ausbeute:** 970 mg ; 64 % [bezogen auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

**Zersetzung:**  $>102^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:  $\delta = 5,20$  ; 5,28 ; 5,35 (s,  $\Sigma$  10 H, cp-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:  $\delta = 87,35$  ; 87,55 (s,  $\Sigma$  10 C, cp-C); 209,9 ; 210,7 ; 213,1 ; 214,2 ; 214,5 ; 216,6 ; (s,  $\Sigma$  10 C,  $-\text{CO}$ ).

$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:  $\delta = 29,9$  ; 258,7 ; 305,3 (s,  $\Sigma$  2 Se).

Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_{10}\text{Se}_2$  ( $M = 791,6 \text{ g mol}^{-1}$ ):

	C	H
ber.	30,35	1,27
gef.	30,08	1,24

IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]: 2053 sst; 2024 sst; 2016, sst; 2008, sst; 1989 m; 1964 m.

**Eigenschaften:** rotbrauner kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und polareren organischen Lösungsmitteln; in Lösung nur beschränkt stabil.

### 6.3.8. Darstellung von **2** aus $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ ; Se ; $\text{PhCH}_2\text{Cl}$

Aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (1,135 g ; 2,254 mmol) und KOH (9,016 mmol) in Methanol (40 ml) wird nach der Methode von *Hieber*<sup>[27]</sup>  $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$  dargestellt. Die tiefrote Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in THF (40 ml) gelöst. Nach 10 min Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gibt man graues Selen (356 mg ; 4,508 mmol) dazu, das sich sofort unter starker Gasentwicklung auflöst. Zu der weiterhin tiefroten Lösung wird nach 30 min im Überschuß Benzylchlorid (ca. 4ml) gegeben und 15 h gerührt. Bei der säulenchromatographischen Reinigung [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Petrolether (30 – 70°C) = 1:9 ; Kieselgel] eluiert **2** als rote Fraktion nach zwei weiteren Fraktionen (violett, Spuren einer unbekannten Substanz ; grünblau, Spuren von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ).

**Ausbeute:** 532 mg ; 38 % (bezogen auf Selen).

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen des Produktes in Kap. 6.3.3.

### 6.3.9. Versuch der Darstellung von $[(\text{CO})_6\text{Ru}_2(\mu_p\text{-SeCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ (*Ru–Ru*) ; Bildung von $[p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se}]_2$ (**7**)

Nach *Gladysz*<sup>[26]</sup> wird eine Lösung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (500 mg ; 0,79 mmol) in THF (30 ml) mit einer 1 M Lösung von  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  (4,7 ml) versetzt und 4 h refluxiert, wobei eine hellbraune Suspension von  $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  entsteht. Zu dem auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsgemisch wird graues Selen (370 mg ; 4,7 mmol) auf einmal zugegeben. Das Selen löst sich innerhalb von 15 min auf, wobei sich die Reaktionslösung rotbraun färbt. Nach ca. 1 h wird  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  (1,3 g ; 6 mmol) dazugegeben und weitere 15 h gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, und der feste Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Nach Filtration der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung über Cellit und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produktgemisch säulenchromatographisch (Aceton :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3:2, Kieselgel) getrennt, wobei 4 Fraktionen eluieren (farblos, Spuren von

$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  ; gelb–orange, Spuren einer unbekannten Substanz ; orange, **7** ; orange,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

**Ausbeute an 7:** 695 mg ; 69 %.

Die NMR–Daten von **7** stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>[39]</sup>.

## 6.4. Experimenteller Teil zu Kap. 3

### 6.4.1. Versuch der Darstellung von $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_x]$ (x = maximal);

#### Bildung von $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu, \eta^I-\text{Se}_4]$ (**8**)

Nach Thöne<sup>[22]</sup> wird zu einer Lösung von  $\text{LiW}(\text{CO})_3\text{cp}$  (2,714 mmol) in THF (40 ml) graues Selen (2,143 g ; 27,14 mmol) gegeben. Nach 3 h gibt man zu der tiefroten noch Se–haltigen Suspension Kieselgel (ca. 3 g ; nicht entgast) und TMEDA (ca. 2 ml). Das Reaktionsgemisch wird nach 15 h Rühren im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 ml) extrahiert. Bei der säulenchromatographischen Reinigung [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Petrolether (30 – 70°C) = 70 : 30] eluiert **8** als dunkelrote Fraktion nach Spuren einer roten und einer grünen Fraktion. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das analysenreine Produkt.

**Ausbeute:** 248 mg ; 19 %.

**Fp.:** 126°C.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[22]</sup> überein.

### 6.4.2. Darstellung von **8** durch Umsetzung von $\text{LiSe}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}$ mit

#### $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$

Zu einer nach Thöne<sup>[22]</sup> dargestellten Lösung von  $\text{LiSe}_3\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}$  (1,355 mmol) in THF (40 ml) wird  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$  (175 mg ; 0,678 mmol) auf einmal zugegeben. Die tiefrote Suspension wird 15 h gerührt, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 ml)

extrahiert. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt, mit Petrolether (30 – 70°C) überschichtet und zum Kristallisieren des Produktes auf –18°C abgekühlt.

**Ausbeute:** 530 mg ; 80 % kristallisiertes Produkt.

**Fp.:** 126°C.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[22]</sup> überein.

#### 6.4.3. Reaktion von „K<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>“ ; 18-Krone-6 mit [cpW(CO)<sub>3</sub>Cl] in DMF

Zu einer KBEt<sub>3</sub>H-Lösung [2,7 ml einer 1 M THF-Lösung in DMF (20 ml)] wird graues Selen (640 mg ; 8,1 mmol) auf einmal zugegeben. Das THF wird im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch 2 h refluxiert, wobei es sich dunkelgrün färbt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden erst 18-Krone-6 (714 mg ; 2,7 mmol) und 10 min später eine Lösung von [cpW(CO)<sub>3</sub>Cl] (1g ; 2,7mmol) in DMF (5 ml) addiert. Nach 18 h Rühren wird das DMF im Vakuum aus dem tiefgrünen Reaktionsansatz abdestilliert. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (Aceton : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5 : 95) des Produktgemisches eluieren drei Fraktionen [rot, **8** ; gelb, cp(CO)<sub>3</sub>WSeC(O)NMe<sub>2</sub> (**9**) ; dunkelgrün, [(18-Krone-6)K]<sup>+</sup>[cpW(Se<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**10**)]. Analysenreine Substanzen wurden jeweils durch Kristallisation bei –30°C erhalten [**8** und **9** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; Petrolether (30 – 70°C); **10** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; Diethylether].

**8:**

**Ausbeute:** 122 mg ; 10 %.

**Fp.:** 126°C.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[22]</sup> überein.

**9:**

**Ausbeute:** 520 mg ; 40 %.

**Fp.:** 138°C.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ; ppm: δ = 2,65 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>); 2,87 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>); 4,90 (s 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ; ppm: δ = 36,4 (s, 1C, –CH<sub>3</sub>); 39,8 (s, 1C, –CH<sub>3</sub>); 93,1 (s, 5C, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 164,8 (s, 1C, Se–C(=O)–N); 213,9 ; 226,2 (s, Σ 3C, –CO).

<sup>77</sup>Se-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ; ppm: δ = –136,1 (s, 1Se).

**Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>SeW (M = 484,0 g mol<sup>-1</sup>):**

	C	H	N
ber.	27,30	2,29	2,89
gef.	27,31	2,38	2,84

**IR** [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg., KBr, v/cm<sup>-1</sup> (CO)]: 2030 sst; 1950 sst; 1925 sst; 1626 m [Se-(CO)-N].

**MS (EI) m/z (%)**: 457 (88) [M-CO]<sup>+</sup>; 429 (42) [M-2CO]<sup>+</sup>; 401 (100) [M-3CO]<sup>+</sup>; 385 (66) [M-2CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 357 (73) [M-3CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 329 (99) [M-4CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**Eigenschaften**: orangener kristalliner Feststoff; an der Luft und in Lösung längere Zeit stabil; schlecht löslich in Petrolether, in polareren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

**10:**

**Ausbeute** : 140 mg ; 9 %.

**Fp.**: 153°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>) ; **ppm**: δ = 3,47 (s, 24H, -CH<sub>2</sub>-); 5,02 (s 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>) ; **ppm**: δ = 70,1 (s, 12C, -CH<sub>2</sub>-); 94,6 (s, 5C, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>77</sup>Se-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ; **ppm**: δ = 486,1 (s, 4Se, -Se-Se-Se-Se); 866,3 (s, 4Se, W-Se-,

<sup>183</sup>W-Sat. bei 865,3 ppm und 867,4 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Se-W</sub> = 81 Hz).

**Analyse für C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>KO<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>W (M = 1184,0 g mol<sup>-1</sup>):**

	C	H
ber.	17,25	2,47
gef.	17,41	2,46

**MS (FAB) m/z (%)**: pos.: 303 (100) [(18-Krone-6)K]<sup>+</sup>; neg.: 883 (4) [(cpW(Se<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>-</sup>.

**Eigenschaften**: dunkelgrüner kristalliner Feststoff; an der Luft längere Zeit stabil; praktisch unlöslich in Petrolether und Diethylether, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und polareren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

**6.4.4. Reaktion von „K<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>“ ; 18-Krone-6 mit [cpW(CO)<sub>3</sub>Cl] in THF**

Die unter Kapitel 6.4.3. beschriebene Reaktion wird innerhalb von 4 h bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Petrolether (30 – 70°C) = 3:2] gereinigt. Nach Spuren von zwei weiteren Fraktionen (gelb ; rot) eluiert **8**.

**Ausbeute an 8:** 470 mg ; 35 %.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[22]</sup> überein.

#### 6.4.5. Reaktion von „K<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>“ ; 18-Krone-6 mit [cpW(CO)<sub>3</sub>Cl] in DMF

Die Reaktion wird, wie unter 6.4.3. beschrieben, mit 850 mg grauem Selen (10,8 mmol) durchgeführt. Dabei entsteht **10** als Hauptprodukt neben Spuren von **8** und **9**.

**Ausbeute an 10:** 480 mg ; 30 %.

### 6.5. Experimenteller Teil zu Kap. 4

#### 6.5.1. Darstellung von Py-2-SeH (11) und HPy-2-Se (12)

Aus grauem Selen (30 g ; 0,38 mol) und NaBH<sub>4</sub> (10 g ; 0,27 mol) wird in Ethanol (500 ml) nach der Methode von *Klayman und Griffin*<sup>[209]</sup> Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> dargestellt. Nach Vervollständigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei ca. 50°C im Vakuum entfernt und der grau-violette feste Rückstand mit Ethylenglykolmonoethylether (500 ml) aufgenommen. Zu der dunkelroten Lösung wird nach *Mautner*<sup>[82]</sup> 2-Brompyridin (20,1 g ; 0,127 mol) auf einmal zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h refluxiert. Die erhaltene gelbbraune Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur im Vakuum weitgehend entfernt und der Rückstand in Wasser (320 ml, nicht entgast) gelöst. Die Lösung wird mit Eisessig (80 ml) versetzt, worauf sofort rotes Selen ausfällt, welches nach einstündigem Rühren über Kieselgel abfiltriert wird. Das gelbe, klare Filtrat wird im Vakuum bei ca. 80°C vom Lösungsmittel befreit und der gelbe, feste Rückstand einer Soxhlet-Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (500 ml) unterworfen. Die Befreiung des Extraktes vom Lösungsmittel im Vakuum liefert ein gelbes, festes Rohprodukt.

Durch Einengen der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung fällt zuerst das hellgelbe Py-2-SeH (**11**) aus. Durch weiteres Einengen der Lösung und Abkühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert HPy-2-Se (**12**) in Form tiefgelber Nadeln und Prismen.

**Ausbeute an Rohprodukt:** 18,1 g ; 90 %.

### 11:

**Ausbeute:** 1,7 g ; 8,5 %.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:**  $\delta = 6,96$  (m, 1H, *p*-H zu C-Se); 7,43 (m, 1H, *p*-H zu N); 7,61 (m, 1H, *o*-H zu N); 7,80 (m, 1H, *o*-H zu C-Se); 8,53 (s, breit, 1H, Se-H) [Lit.<sup>[19]</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ) 6,69; 7,37; 7,75; 7,83; 9,95 ; Lit.<sup>[81]</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ) 6,98; 7,38; 7,71; 7,86; 8,41].

**Eigenschaften:** hellgelbes Pulver; hygroskopisch; oxidationsempfindlich; mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Methanol, DMSO, DMF und in  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 12:

**Ausbeute:** 12,0 g ; 60 %.

**Fp.:**  $137^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 6,96$  (m, 1H, *p*-H zu C=Se); 7,38 (m, 1H, *p*-H zu N); 7,73 (m, 1H, *o*-H zu N); 7,85 (m, 1H, *o*-H zu C=Se); 13,44 (Durchschnittswert aus 6 Messungen, alle Werte im Bereich von 12,03 ppm bis 14,07 ppm ; s, breit, 1H, N-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 118,6$  (s, 1C, *p*-C zu C=Se); 131,3 (s, 1C, *o*-C zu C=Se); 137,8 (s, 1C, *p*-C zu N); 143,4 (s, 1C, *o*-C zu N bzw. *m*-C zu C=Se); 162,0 (s, 1C, C=Se).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 314,0$  (s, 1Se).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare):**  $\delta = 214,9$  (s, 1Se).

**Analyse für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NSe}$  ( $M = 158,06 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	37,99	8,86	3,19
gef.	38,05	8,86	3,16

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ]:** 1607 m, br; 1572 st; 1561 st; 1420 st, br; 1271, st; 1244 st; 1107 m; 1078 m; 1044 w; 893 sst; 774 sst, br; 685 sst, br.

**IR [KBr-Pressling,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ]:** 1569 st; 1556 st; 1444 st; 1413 st; 1105 st; 1074 m; 1040 m; 983 m; 748 st; 695 st; 613 m.

**UV/VIS,  $\lambda_{\text{max}}$  ; nm ( $10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ):** 228; 283; 357 [Lit.<sup>[82]</sup> ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 5,7): 227; 285; 358].



**MS (EI) m/z (%) (Dimer – 2H = [M]<sup>+</sup>):** 316 (38) [M]<sup>+</sup>; 235 (15); 156 (100) [M – 2 Se]<sup>+</sup>; 129 (15); 78 (73) [Py]<sup>+</sup>.

**Eigenschaften:** tiefgelbe bis orangene kristalline Substanz; relativ oxidationsunempfindlich; gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und polarerer organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in H<sub>2</sub>O.

### 6.5.2. Bildung von [HPy–2–SeH]<sup>+</sup>[Cl]<sup>–</sup> (13)

Zu der schwach gelb gefärbten Suspension von **11** (500 mg, 3,163 mmol) in THF (40 ml) wird mit einer Spritze Ph<sub>2</sub>PCl (0,57 ml ; 698 mg ; 3,163 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren wird die tiefgelbe Lösung filtriert, und der hellgelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Im getrocknetem Zustand ist der Feststoff tiefgelb.

**Ausbeute:** 372 mg ; 60 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO) ; ppm:** δ = 4,96 (s, 1H, Se–H, <sup>77</sup>Se–Sat. bei 4,92 ppm und 5,00 ppm, <sup>1</sup>J<sub>H–Se</sub> = 14,2 Hz); 7,39 (m, 1H, *p*–H zu C–Se); 7,82 (m, 2H, *p*–H und *o*–H zu N); 8,57 (m, 1H, *o*–H zu C–Se); 11,93 (s, breit, 1H, N–H).

**Eigenschaften:** tiefgelbes Pulver; gut löslich in relativ stark polaren Lösungsmitteln wie DMSO, Ethanol, Methanol und H<sub>2</sub>O; praktisch unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether oder Diethylether, kaum löslich in THF.

### 6.5.3. Darstellung von [H<sub>2</sub>Py–2–Se]<sup>+</sup>[I]<sup>–</sup> (14)

Zu einer Suspension von **12** (500 mg ; 3,163 mmol) in H<sub>2</sub>O (ca. 20 ml) gibt man ca. 3 ml einer 57%–igen HI-Lösung. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fällt ein hellgelber Feststoff aus.

**Ausbeute:** praktisch quantitativ.

**<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO) ; ppm:** δ = 7,30 (m, 1H, *p*–H zu C=Se); 7,79 (m, 2H, *p*–H und *o*–H zu N); 8,43 (m, 1H, *o*–H zu C=Se); 8,88 (Durchschnittswert aus zwei Messungen mit den Verschiebungen 8,64 ppm und 9,12 ppm ; s, breit, 2H, N–H<sub>2</sub>).

**Analyse für C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>INSe (M = 285,97 g mol<sup>-1</sup>):**

	C	N	H
ber.	21,00	4,90	2,11
gef.	20,81	4,72	2,11

**Eigenschaften:** weiß- bis hellgelber Feststoff; extrem hydrolyseempfindlich (bildet an der Luft weiße übelriechende Dämpfe); schwer löslich in CHCl<sub>3</sub> und Aceton, mäßig löslich in Ethanol, sehr gut löslich in Methanol und DMSO mit tiefgelber Farbe; in den genannten Lösungsmitteln nur begrenzt stabil, in neutralem H<sub>2</sub>O erfolgt sofortige Zersetzung.

**6.5.4. Darstellung von 2,2'-PySeSePy (15)**

Nach Jones<sup>[19]</sup> werden 18,1 g (0,1145 mol) des bei der Soxhletextraktion zur Darstellung von **11** und **12** anfallenden Rohproduktes in H<sub>2</sub>O (250 ml) suspendiert. Zu der Suspension tropft man langsam mittels einer Spritze 6,2 ml einer 30 %-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (60,7 mmol). Nach 1 h Rühren ist die wäßrige Reaktionslösung hellgelb, und es hat sich ein tiefgelbes Öl gebildet. Das Reaktionsgemisch wird 4x mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 100 ml) extrahiert, die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene ölige gelbe Feststoff wird mit Petrolether (30 – 70°C) versetzt und im Ultraschallbad zum reinen Produkt verfestigt.

**Ausbeute:** 15,1 g ; 84 %.

Die Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR stimmen mit den Literaturwerten<sup>[19]</sup> überein.

**6.5.5. Darstellung von [(18-Krone-6)K]<sup>+</sup>[2-SePy]<sup>-</sup> (16)**

Zu einer Lösung von **15** (1g ; 3,163 mmol) in THF (40 ml) werden mittels einer Spritze tropfenweise 6,33 ml einer 1 M KB<sup>sec</sup>Bu<sub>3</sub>H-Lösung in THF gegeben. Unter starker Gasentwicklung fällt ein hellgelber Feststoff aus, während sich die Reaktionslösung entfärbt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in Ethanol (20 ml) gelöst. Zur Reaktionslösung werden 1673 mg (6,327 mmol) 18-Krone-6 gegeben. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionslösung mit Diethylether umkristallisiert. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf -30°C entsteht das Produkt in Form farbloser Kristalle.

**Ausbeute:** 450 mg ; 15 % an kristallinem Produkt (weiteres Produkt fiel als hellgelb/grünes Öl an, konnte aber nicht kristallisiert werden).

**Fp.:** 150 – 154°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_4$ -Methanol) ; ppm:**  $\delta$  = 3,66 (s, 24H,  $-\text{CH}_2-$ ); 6,92 (m, 1H,  $p$ -H zu C-Se); 7,26 (m, 1H,  $p$ -H zu N); 7,71 (m, 1H,  $o$ -H zu N); 8,10 (m, 1H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_4$ -Methanol) ; ppm:**  $\delta$  = 71,3 (s, 12C,  $-\text{CH}_2-$ ); 118,6 (s, 1C,  $p$ -C zu C-Se); 132,7 (s, 1C,  $o$ -C zu C-Se); 135,8 (s, 1C,  $p$ -C zu N); 148,9 (s, 1C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se); 164,5 (s, 1C, C-Se).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{D}_4$ -Methanol) ; ppm:**  $\delta$  = 441,8 (s, 1Se).

**Analyse für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{KNO}_6\text{Se}$  ( $M = 460,47 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	44,34	3,04	6,13
gef.	44,72	3,03	6,19

**MS (FAB)  $m/z$  (%):** pos.: 303 (100)  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]^+$ ; neg.: 158 (100)  $[2\text{-PySe}]^-$ .

**Eigenschaften:** farbloser grobkristalliner Feststoff; sehr oxidationsempfindlich; gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol und Methanol, praktisch unlöslich in Diethylether und Petrolether.

### 6.5.6. Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$ (17)

Zu einer Lösung von **15** (4 g ; 12,653 mmol) in THF (100 ml) werden mittels einer Spritze tropfenweise 25,3 ml einer 1 M Lösung von  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  in THF gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildet sich ein hellgelber Feststoff, während sich die Reaktionslösung entfärbt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellgelbe Feststoff wird zusammen mit  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (5,317 g ; 25,307 mmol) 15 min in Ethanol (100 ml) gerührt, und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abdestilliert. Das Feststoffgemisch wird in Aceton (200 ml) suspendiert und filtriert. Den filtrierten Feststoff wäscht man mehrmals mit Aceton (jeweils ca. 20 ml, bis das Filtrat farblos ist). Die vereinigten Acetonlösungen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der sich bildende Feststoff zum Waschen in Diethylether suspendiert, nach 15 min Rühren filtriert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5,980 g ; 82 %.

**Fp.:** 108°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:**  $\delta$  = 1,15 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz); 3,21 (q, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz); 6,49 (m, 1H,  $p$ -H zu C-Se); 6,78 (m, 1H,  $p$ -H zu N); 7,26 (m, 1H,  $o$ -H zu N); 7,84 (m, 1H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:**  $\delta$  = 7,1 (s, 4C,  $-\text{CH}_3$ ); 51,4 (s, 4C,  $-\text{CH}_2-$ ); 113,7 (s, 1C,  $p$ -C zu C-Se); 131,8 (s, 1C,  $o$ -C zu C-Se); 132,6 (s, 1C,  $p$ -C zu N); 147,7 (s, 1C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu Se); 172,7 (s, 1C, C-Se).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{D}_4$ -Methanol) ; ppm:**  $\delta$  = 359,6 (s, 1Se).

**Analyse für  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Se}$  ( $M = 287,31 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	54,35	9,75	8,42
gef.	53,28	9,52	8,37

**UV/VIS,  $\lambda_{\text{max}}$  ; nm ( $10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ):** 233; 277; 352.

**MS (FAB)  $m/z$  (%):** pos.: 130 (100)  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ ; neg.: 158 (100)  $[\text{2-PySe}]^-$ .

**Eigenschaften:** hellgelbes Pulver; oxidationsempfindlich, aber für wenige Minuten an der Luft stabil; hygroskopisch; gut löslich in stark polaren organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMSO, Ethanol und Methanol, mäßig löslich in Aceton, praktisch unlöslich in THF und Diethylether.

### 6.5.7. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{2-SePy})$ (18)

Route A:

Zu einer Lösung von **15** (1g ; 3,163 mmol) in Diethylether (40 ml) werden mittels einer Spritze tropfenweise 6,33 ml einer 1 M  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ -Lösung in THF gegeben. Unter starker Gasentwicklung fällt ein hellgelber Feststoff aus, während sich die Reaktionslösung entfärbt. Das Reaktionsgemisch wird nach 30 min Rühren auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (1,405g ; 6,367 mmol) wird zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 2 h gerührt und filtriert. Man erhält eine tiefgelbe Lösung.

Route B:

Bei  $0^\circ\text{C}$  wird innerhalb von 30 min zu einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (195 mg ; 0,8836 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) eine Lösung von **17** (254 mg ; 0,8841 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) getropft.

Nach 2 h Rühren bei 0°C wird das Reaktionsgemisch filtriert, und man erhält eine tiefgelbe Lösung.

Das Reaktionsprodukt (nachgewiesen durch  $^{31}\text{P}$ -NMR der Reaktionslösung) zersetzte sich jeweils beim Versuch der Aufarbeitung.

**Ausbeute:** in beiden Darstellungsmöglichkeiten in Reaktionslösung praktisch quantitativ (einziges  $^{31}\text{P}$ -Signal).

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF– Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ –Kapillare) ; ppm:  $\delta = 22,40$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ –Sat. bei 21,05 ppm und 23,75 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 219,1$  Hz).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ –Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ –Kapillare) ; ppm:  $\delta = 22,44$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ –Sat. bei 21,34 ppm und 23,54 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 178,4$  Hz).

### 6.5.8. Darstellung von $^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{P}(2\text{--SePy})$ (19)

Innerhalb von 1 h wird eine Lösung von  $^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PBr}$  (1,205 g ; 5,353 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (60 ml) zu einer Lösung von **17** (1,538 g ; 5,353 mmol) getropft: Die Reaktionslösung wird weitere 2 h gerührt, bis sie sich vollständig entfärbt hat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das hellgelbe Öl in Diethylether suspendiert. Das unlösliche  $\text{Et}_4\text{NBr}$  wird abfiltriert und die hellgelbe Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Bei der Trocknung des Produktes im Vakuum und anschließender Abkühlung des erhaltenen hellgelben Öles auf  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert es in Form hellgelber langer Nadeln.

**Ausbeute:** praktisch quantitativ.

**Fp.:**  $28^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ –Aceton) ; ppm:  $\delta = 1,34$  (d, 18H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 12,0$  Hz); 7,13 (m, 1H,  $p\text{--H}$  zu C–Se); 7,59 (m, 1H,  $p\text{--H}$  zu N); 7,91 (m, 1H,  $o\text{--H}$  zu N); 8,36 (m, 1H,  $o\text{--H}$  zu C–Se).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:  $\delta = 30,3$  (d, 6C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 15,0$  Hz); 34,8 (d, 2C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 32,9$  Hz); 120,5 (s, 1C,  $p\text{--C}$  zu C–Se); 126,5 (d, 1C,  $o\text{--C}$  zu C–Se,  $^3J_{\text{C-P}} = 12,9$  Hz); 136,3 (s, 1C,  $p\text{--C}$  zu N); 149,6 (d, 1C,  $o\text{--C}$  zu N bzw.  $m\text{--C}$  zu C–Se,  $^4J_{\text{C-P}} = 2,4$  Hz); 156,8 (d, 1C, C–Se,  $^2J_{\text{C-P}} = 17,5$  Hz).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:  $\delta = 90,33$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ –Sat. bei 88,88 ppm und 91,79 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 235,5$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 271,0$  (d, 1Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 235,1$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NPSe}$  ( $M = 302,26 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	51,66	4,63	7,34
gef.	51,74	4,44	7,35

**MS (EI) m/z (%):** 303 (2)  $[\text{M}]^+$ ; 246 (100)  $[\text{M} - ^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ ; 190 (39)  $[\text{PySeP} + \text{H}]^+$ ; 78 (19)  $[\text{Py}]^+$ ; 57 (35)  $[^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ .

**Eigenschaften:** farbloser bis hellgelber kristalliner Feststoff, der aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes bei Raumtemperatur teilweise ölig wird; stark oxidationsempfindlich; löst sich in kleinsten Lösungsmittelvolumina polarer und unpolarer organischen Lösungsmittel wie Methanol, DMSO bzw. Diethylether und Petrolether.

### 6.5.9. Darstellung von $^{\text{tert}}\text{BuP}(2\text{-SePy})_2$ (**20**)

Zu einer Lösung von **15** (1,741 g ; 5,51 mmol) in THF (40 ml) werden mittels einer Spritze tropfenweise 11,01 ml einer 1 M  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$ -Lösung in THF gegeben. Unter starker Gasentwicklung fällt ein hellgelber Feststoff aus, während sich die Reaktionslösung entfärbt. Nach 30 min Rühren wird eine Lösung von  $^{\text{tert}}\text{BuPCl}_2$  (876 mg ; 5,51 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft und weitere 2 h gerührt. Die gelbe Reaktionslösung enthält noch das schwer abzutrennende KCl in Form einer Emulsion.

Das in Lösung entstandene Produkt **20** (einziges Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung) oxidierte beim Filtrieren vollständig zu **21**.

**$^{31}\text{P}$ -NMR (THF- Reaktionslösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kapillare) ; ppm:** 101,01 (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ -Sat. bei 99,61 ppm und 102,43 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 228,4$  Hz).

### 6.5.10. Darstellung von $^{\text{tert}}\text{BuP}(=\text{O})(2\text{-SePy})_2$ (**21**)

Die hellgelbe Suspension von **20** wird vom Lösungsmittel befreit. Das ölige Feststoffgemisch wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und über Cellit filtriert, wobei sich die Reaktionslösung tiefgelb färbt. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Filtrat wird eingeeengt (auf ca. 10 ml) und mit Petrolether (30 – 70°C)

versetzt, bis das Produkt auszukristallisieren beginnt. Durch eintägiges Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert **21** in Form tiefgelber Prismen.

**Ausbeute:** 1,428 g ; 62 % kristallisiertes Produkt.

**Fp.:**  $85^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 1,30$  (d, 9H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 21,7$  Hz); 7,36 (m, 2H,  $p$ -H zu C-Se); 7,73 (m, 2H,  $p$ -H zu N); 7,94 (m, 2H,  $o$ -H zu N); 8,48 (m, 2H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 25,0$  (d, 3C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 1,4$  Hz); 46,0 (d, 1C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 49,0$  Hz); 123,2 (s, 2C,  $p$ -C zu C-Se); 131,6 (d, 2C,  $o$ -C zu C-Se,  $^3J_{\text{C-P}} = 1,7$  Hz); 137,0 (s, 2C,  $p$ -C zu N); 150,3 (s, 2C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se); 151,2 (d, 2C, C-Se,  $^2J_{\text{C-P}} = 5,7$  Hz).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 72,07$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ -Sat. bei 69,52 ppm und 74,62 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 412,5$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 437,8$  (d, 2Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 417,8$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PSe}_2$  ( $M = 418,20 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	40,21	6,70	4,10
gef.	39,83	6,59	4,12

**MS (CI)  $m/z$  (%):** 421 (27)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 378 (100); 317 (74)  $[\text{Py}_2\text{Se}_2 + \text{H}]^+$ ; 262 (2)  $[\text{M} - \text{SePy}]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefgelber kristalliner Feststoff; an der Luft und in Lösung stabil; gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Ethanol, praktisch unlöslich in Petrolether.

### 6.5.11. Darstellung von $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}]\text{-N,P-Cu}(\mu\text{-Br})_2\}$ (**22**)

Alle Arbeitsschritte erfolgen unter Lichtausschluß.

Eine dunkelgrüne Lösung von CuBr (176 mg ; 1,23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 ml) wird innerhalb von 30 min zu der schwachgelben Lösung von **19** (371 mg ; 1,23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) getropft. Die hellgelbe Reaktionslösung wird weitere 2 h gerührt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der schon beim Einengen der Lösung entstehende hellgelbe Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 10 ml) gelöst und mit Petrolether ( $30 - 70^{\circ}\text{C}$ ) überschichtet. Nach zwei Tagen kristallisiert **22** in Form hellgelber Prismen. Weiteres Produkt wird durch Entfernung des Lösungsmittels der Kristallisationslösung gewonnen.

**Ausbeute:** Gesamtausbeute praktisch quantitativ, kristallisiertes Produkt: 410 mg ; 75 %.

**Fp.:** 233°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta$  = 1,45 (d, 36H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 15,4$  Hz); 7,20 (m, 2H,  $p$ -H zu C-Se); 7,52 (m, 4H,  $p$ -H und  $o$ -H zu N); 8,87 (m, 2H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta$  = 30,4 (d, 12C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 9,8$  Hz); 37,0 (d, 4C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 4,5$  Hz); 122,3 (d, 2C,  $p$ -C zu C-Se,  $^5J_{\text{C-P}} = 1,9$  Hz); 126,2 (s, 2C,  $o$ -C zu C-Se); 137,6 (d, 2C,  $p$ -C zu N,  $^4J_{\text{C-P}} = 1,5$  Hz); 151,1 (d, 2C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se,  $^4J_{\text{C-P}} = 2,5$  Hz); 155,4 (d, 2C, C-Se,  $^2J_{\text{C-P}} = 6,5$  Hz).

**$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta$  = 72,43 (s, 2P, Linienbreite = 232 Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta$  = 520,4 (d, 2Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 239,9$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  ( $M = 891,42 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	35,03	3,03	4,98
gef.	35,09	3,03	4,98

**MS (EI)  $m/z$  (%); Monomer =  $[\text{M}]^+$ :** 445 (31)  $[\text{M}]^+$ ; 309 (52); 246 (100)  $[\text{PySeP}^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ ; 190 (46)  $[\text{PySeP} + \text{H}]^+$ .

**Eigenschaften:** hellgelber kristalliner Feststoff, an der Luft stabil; gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig bis schlecht löslich in  $\text{CHCl}_3$ , DMSO und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , praktisch unlöslich in Alkoholen und unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Petrolether.

### 6.5.12. Darstellung von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}\}-N,P\text{-Ag}(\mu\text{-Br})]_2$ (**23**)

Alle Arbeitsschritte erfolgen unter Lichtausschluß.

Eine hellgelbe Lösung von **19** (629 mg ; 2,08 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (60 ml) wird innerhalb von 30 min zu der gelben Suspension von AgBr (391 mg ; 2,08 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 ml) getropft. Die Reaktionslösung wird weitere 5 h gerührt, bis sie farblos ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der weiße Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 10 ml) gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit Petrolether (30 – 70°C) überschichtet. Nach drei Tagen kristallisiert **23** in Form farbloser Prismen.

**Ausbeute:** 882 mg ; 87%.

**Fp.:** 189°C.



**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 1,43$  (d, 36H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 15,8$  Hz); 7,16 (m, 2H,  $p$ -H zu C-Se); 7,47 (m, 4H,  $p$ -H und  $o$ -H zu N); 8,77 (m, 2H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 30,4$  (d, 12C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 11,0$  Hz); 37,2 (d, 4C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 8,8$  Hz); 122,4 (d, 2C,  $p$ -C zu C-Se,  $^5J_{\text{C-P}} = 1,5$  Hz); 127,1 (s, 2C,  $o$ -C zu C-Se); 137,6 (d, 2C,  $p$ -C zu N,  $^4J_{\text{C-P}} = 1,4$  Hz); 151,7 (s, 2C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se); 152,0 (d, 2C, C-Se,  $^2J_{\text{C-P}} = 2,6$  Hz).

**$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 84,72$  (s, 2P, Linienbreite = 609 Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 470,2$  (d, 2Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 273,8$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  ( $M = 980,07 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	31,86	2,86	4,53
gef.	31,87	2,84	4,52

**MS (EI)  $m/z$  (%); Monomer =  $[\text{M}]^+$ :** 246(100)  $[\text{PySeP}^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ ; 190 (57)  $[\text{PySeP} + \text{H}]^+$ ; 78 (18)  $[\text{Py}]^+$ ; 57 (25)  $[\text{tertBu}]^+$ .

**Eigenschaften:** farbloser kristalliner Feststoff, an der Luft stabil; in Lösung scheiden sich Ag bzw. andere Zerfallsprodukte ab; extrem lichtempfindlich; gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig bis schlecht löslich in DMSO und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , praktisch unlöslich in Alkoholen und unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Petrolether.

### 6.5.13. Darstellung von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})(^{\text{tert}}\text{Bu})_2\text{P}\}-\text{P}-\text{AuCl}]$ (**24**)

Alle Arbeitsschritte erfolgen unter Lichtausschluß.

Eine hellgelbe Lösung von **19** (730 mg ; 2,41 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (60 ml) wird innerhalb von 30 min zu der farblosen Suspension von  $\text{thtAuCl}$  (774 mg ; 2,41 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 ml) getropft. Die Reaktionslösung wird weitere 4 h gerührt, bis sie farblos ist. Durch Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung des Feststoffes im Vakuum wird **24** analysenrein erhalten. Einkristalle, in Form farbloser bis hellgelber Prismen, fallen durch Übersichten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (10 ml) mit Petrolether (30 – 70°C ; ca. 100ml) an.

**Ausbeute:** Gesamtausbeute praktisch quantitativ

kristallisiertes Produkt: 1,161g ; 90 %.

**Zersetzung:**  $>126^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 1,49$  (d, 18H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 17,2$  Hz); 7,30 (m, 1H,  $p$ -H zu C-Se); 7,60 (m, 1H,  $p$ -H zu N); 7,75 (m, 1H  $o$ -H zu N); 8,50 (m, 1H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 30,0$  (d, 6C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 6,5$  Hz); 40,1 (d, 2C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 14,0$  Hz); 123,8 (s, 1C,  $p$ -C zu C-Se); 131,4 (d, 1C,  $o$ -C zu C-Se,  $^3J_{\text{C-P}} = 2,2$  Hz); 137,8 (s, 1C,  $p$ -C zu N); 151,0 (s, 1C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se); 151,8 (s, 1C, C-Se).

**$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 117,32$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ -Sat. bei 115,34 ppm und 119,29 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 319,8$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 501,0$  (d, 1Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 322,3$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{AuClNPSe}$  ( $M = 534,68 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	29,20	2,62	4,15
gef.	29,00	2,48	4,19

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 535 (31)  $[\text{M}]^+$ ; 479 (9)  $[\text{M} - ^{\text{tert}}\text{Bu-H}]^+$ ; 246 (100)  $[\text{PySeP}^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ ; 190 (43)  $[\text{PySeP}]^+$ ; 78 (33)  $[\text{Py}]^+$ ; 57 (82)  $[^{\text{tert}}\text{Bu}]^+$ .

**Eigenschaften:** hellgelber kristalliner Feststoff, unter dem Mikroskop farblose Prismen; an der Luft stabil; gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Aceton, praktisch unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Petrolether.

#### 6.5.14. Darstellung von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2-\text{Se})_2(^{\text{tert}}\text{Bu})\text{P}\}-N,N',P-\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**25**)

Die gelbe Reaktionslösung von **20** (5,056 mmol) wird vom Lösungsmittel befreit und in Toluol (40 ml) suspendiert. Zu der gelben Suspension wird innerhalb 1 h die dunkelrote Lösung von  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$  (1376 mg ; 5,056 mmol) in Toluol (50 ml) getropft. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird 12 h unter Lichtausschluss gerührt, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 ml) suspendiert und über Kieselgel filtriert. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung [Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Petrolether (30 – 70°C) = 75 : 25] eluiert **16** als rote Hauptfraktion nach jeweils Spuren von vier weiteren Fraktionen (gelb, orange, braun, rot). Das Produkt kristallisiert mit einem halben Äquivalent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form dunkelroter Kristalle durch Übersichten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (ca. 20 ml) mit Petrolether (30 – 70°C ; ca. 150 ml).

**Ausbeute:** 1,148g ; 34 %.

**Zersetzung:** >125°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 1,67$  (d, 9H,  $-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 17,7$  Hz); 5,62 (s, 1H  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 7,18 (m, 2H,  $p$ -H zu C-Se); 7,61 (m, 2H,  $p$ -H zu N); 7,75 (m, 2H  $o$ -H zu N); 9,49 (m, 2H,  $o$ -H zu C-Se).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 28,6$  (d, 3C,  $-\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 6,2$  Hz); 41,5 (d, 1C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1J_{\text{C-P}} = 10,9$  Hz); 54,9 (s, 1/2 C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 122,8 (s, 2C,  $p$ -C zu C-Se); 127,6 (d, 2C,  $o$ -C zu C-Se,  $^3J_{\text{C-P}} = 2,7$  Hz); 138,0 (s, 2C,  $p$ -C zu N); 154,4 (d, 2C,  $o$ -C zu N bzw.  $m$ -C zu C-Se,  $^4J_{\text{C-P}} = 5,6$  Hz); 163,3 (d, 2C, C-Se,  $^2J_{\text{C-P}} = 10,8$  Hz); 222,8 ; 227,2 ; 227,3 ( $-\text{CO}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -Aceton) ; ppm:**  $\delta = 155,87$  (s, 1P,  $^{77}\text{Se}$ -Sat. bei 154,29 ppm und 157,46 ppm,  $^1J_{\text{P-Se}} = 257,1$  Hz).

**$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; ppm:**  $\delta = 761,1$  (d, 2Se,  $^1J_{\text{Se-P}} = 258,8$  Hz).

**Analyse für  $\text{C}_{17,5}\text{H}_{18}\text{ClMoN}_2\text{O}_3\text{PSe}_2$  ( $M = 624,63 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	N	H
ber.	33,65	4,48	2,90
gef.	33,56	4,39	2,89

**IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lsg., KBr,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$  (CO)]:** 1931 sst; 1839 st, br; 1815 st, br.

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 582 (1)  $[\text{M}]^+$ ; 159 (32)  $[\text{PySe} + \text{H}]^+$ ; 109 (33); 78 (46)  $[\text{Py}]^+$ ; 57 (100)  $[\text{tertBu}]^+$ .

**Eigenschaften:** tiefroter kristalliner Feststoff; an der Luft stabil; gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mäßig löslich in Aceton und Toluol, praktisch unlöslich in Petrolether.

### 6.5.15. Darstellung von $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$ (26)

Alle Arbeitsschritte erfolgen unter Lichtausschluß.

Eine Lösung von  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  (92 mg ; 0,74 mmol) in Aceton (40 ml) wird innerhalb weniger Sekunden zu der gelben Suspension von **24** (400 mg ; 0,74 mmol) in Aceton (20 ml) getropft. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von hellgelb über tiefer gelb und farblos wieder zu hellgelb, und nach 10 min beginnt langsam ein weißer Feststoff auszufallen. Die Reaktion ist nach 3 h abgeschlossen, die Reaktionslösung ist jetzt farblos. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das weiße Feststoffgemisch in THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Rückstand 20 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt enthält trotz der langen Trocknungszeit noch THF als Solvat. Wenige THF-freie Kristalle

erhält man durch Überschichten einer Ethanollösung (ca. 20ml) des Feststoffgemisches mit Diethylether.

**Ausbeute:** 60 mg ; 34 %.

**Fp.:** 107°C.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_4$ -Methanol) ; ppm:** 1,91 (t, THF); 3,77 (t, THF); 4,93 (s,  $-\text{NH}_2$ ).

**Eigenschaften:** weißes Pulver, gut löslich in Ethanol und Methanol, schlecht- oder unlöslich in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln.

## 6.6. Experimenteller Teil zu Kap. 5

### 6.6.1. Darstellung von $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$ (27)

Die Darstellung von **27** erfolgte nach der Methode von Jennings<sup>[186]</sup>.

**$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 5,09$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:**  $\delta = 87,0$  (s, 5C,  $-\text{C}_5\text{H}_5$ ); 104,5 (s, 1C,  $-\text{SeCN}-$ ); 213,1 (s, 2C,  $-\text{CO}$ ).

**MS (EI) m/z (%):** 283 (24)  $[\text{M}]^+$ ; 255 (19)  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ ; 227 (86)  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ ; 121 (100)  $[\text{Fecp}]^+$ ; 56 (32)  $[\text{cp}]^+$ .

### 6.6.2 Darstellung von $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$ (28)

Die Darstellung von **28** erfolgte nach der Methode von Jennings<sup>[186]</sup> in leicht modifizierter Form:

Zu einer Lösung von  $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (2,5g ; 6,78 mmol) in THF (60 ml) wird mittels einer Spritze eine 1 M  $\text{NaBEt}_3\text{H}$ -Lösung (13,6 ml) in THF gegeben. Die Lösung wird nach 30 min Rühren mit 2 ml Essigsäure (100 %) versetzt, nach weiteren 10 min filtriert und bei ca. 60°C im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel und der übrigen Essigsäure befreit. Zu dem wieder in THF (60 ml) gelösten Reaktionsgemisch gibt man 2,8 g (9,692 mmol)  $\text{Se}(\text{SeCN})_2$

auf einmal dazu und rührt 15 h. Bei der säulenchromatographischen Reinigung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; Kieselgel) eluiert **28** als rote Fraktion nach Spuren einer weiteren roten Fraktion.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ; ppm:  $\delta = 5,79$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

### 6.6.3. Darstellung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$ (**29**)

Zu einer Suspension von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}]$  (1,329 g ; 1,5 mmol) in Aceton (40 ml) wird innerhalb von 30 min eine Lösung von  $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  (185 mg ; 1,5 mmol) in Aceton (40 ml) getropft. Nach 15 h Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Darstellung mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCl}]$  als Edukt verläuft entsprechend.

**Ausbeute:** 930 mg ; 83 %  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}]$ , 908 mg ; 81 %  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCl}]$ .

**Zersetzung:**  $>196^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:  $\delta = 7,31$  (m, 30H, Ph-*H*); 7,78 (s, 2H - $\text{NH}_2$ ); 8,49 (s, 2H, - $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:  $\delta = 128,4$  (d, 12C,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , *m*-C,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 8,5$  Hz); 129,5 (s, 6C,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , *p*-C); 133,4 (d, 12C,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , *o*-C,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 15,4$  Hz); 134,3 (d, 6C,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , *ipso*-C,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 19,4$  Hz); 175,7 (s, 1C,  $\text{Se}=\text{C}$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:  $\delta = -5,4$  (s, 2P).

$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{D}_6$ -DMSO) ; ppm:  $\delta = 140,7$  (s, 1Se).

**Analyse für  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{ClCuN}_2\text{P}_2\text{Se}$  ( $M = 746,6 \text{ g mol}^{-1}$ ):**

	C	H	N
ber.	59,52	4,59	3,75
gef.	59,51	4,58	3,65

**MS (EI)  $m/z$  (%):** 587 (92)  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]^+$ ; 325 (47)  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}]^+$ ; 262 (57)  $[\text{PPh}_3]^+$ ; 154 (100); 77 (19)  $[\text{Ph}]^+$ .

**Eigenschaften:** weißer Feststoff; an der Luft stabil; gut löslich in DMSO, mäßig bis schlecht löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol, Ethanol und Methanol.

## 7. Zusammenfassung

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, die in unserem Arbeitskreis entwickelte Darstellungsmöglichkeit von Organometallselenolato-Komplexen ( $M = Mo, W, Mn$ ), die die bei den herkömmlichen Syntheserouten notwendigen Edukte wie z.B. organische Selenolate, Selenole oder silylierte Selenoether umgeht, auch auf andere Übergangsmetall-Komplexe auszudehnen. Dabei gelang es, eine neue Synthese von Eisenselenolato-Komplexen der Form  $[(CO)_6Fe_2(\mu-SeR)_2](Fe-Fe)$  zu etablieren.

Edukte für die Darstellung der neuen Komplexe waren die Carbonylferrate  $M_2Fe(CO)_4$  ( $M = Na, K$ ), die durch die Reduktion von  $Fe(CO)_5$  mit  $KB^{sec}Bu_3H$  oder die reduktive Spaltung von  $Fe_3(CO)_{12}$  mit  $NaBEt_3H$  in THF entstehen. In einer Eintopfreaktion wurden zwei Äquivalente graues Selen dazugegeben, die sich sofort auflösten, wobei sich wahrscheinlich das instabile Zwischenprodukt  $M_2Se_2Fe(CO)_4$  bildet. Das nach wenigen Sekunden unter CO-Abspaltung entstandene Selenid  $[M_2(\mu-Se_2Fe_2(CO)_6)]$  wurde dann durch Salzeliminierungsreaktionen mit den organischen Halogeniden  $Me_3SiCH_2Cl$ ,  $PhCH_2Cl$ ,  $p-O_2NC_6H_4CH_2Br$ ,  $o-(BrCH_2)_2C_6H_4$  und  $2,3-(BrCH_2)_2C_2N_2C_6H_4$  sowie dem Komplex  $[cpFe(CO)_2Cl]$  zu den entsprechenden Eisenselenolato-Komplexen der Form  $[(CO)_6Fe_2(\mu-SeR)_2](Fe-Fe)$  umgesetzt (Abb. 7.1.). Die Ausbeuten der Produkte waren davon abhängig, ob das Elektrophil äquimolar oder im Überschuß zugegeben wurde und lagen bei 34 bis 64 %.

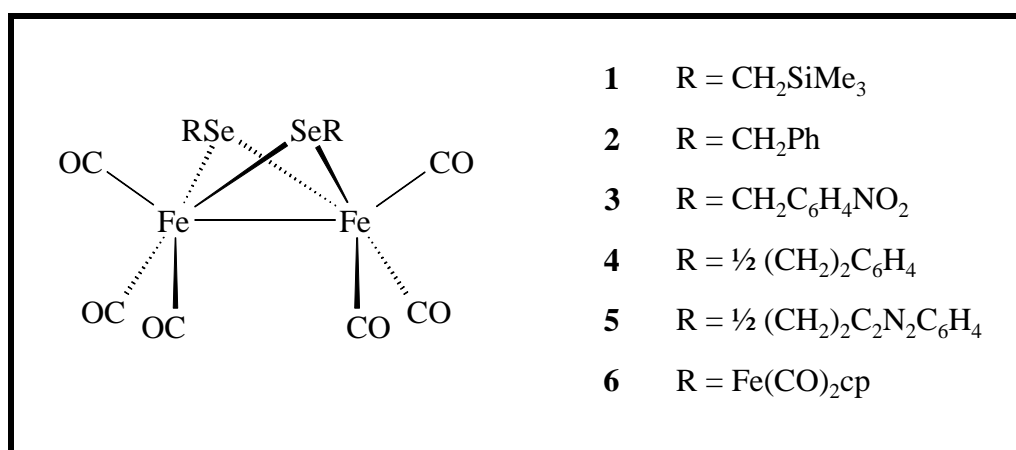


Abb. 7.1.: In dieser Arbeit neu dargestellte Eisenselenolato-Komplexe.

Von den Komplexen **1** bis **3** und **6** sind durch axiale und äquatoriale Anordnungen der Reste bezogen auf den  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ -Vierring des zentralen *Butterfly*-Gerüsts drei Isomere denkbar, die für **2**, **3** und **6** sowohl in Lösung durch NMR-Spektroskopie als auch im Feststoff durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen wurden. Wahrscheinlich aufgrund des sterischen Anspruchs der  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppen liegt **1** nur in der *e,e*-Form vor; von **4** und **5** können wegen der Chelat-Liganden nur die jeweiligen *a,a*-Isomere gebildet werden.

Die Komplexe **1** bis **4** und **6** wurden  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei Resonanzen im Bereich von 30 bis 310 ppm gefunden wurden. Die chemischen Verschiebungen in den Spektren von **2**, **3** und **6** ließen sich nicht eindeutig den drei Isomeren zuordnen.

Von den Komplexen **1** und **3** bis **6** konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle gezüchtet werden, wobei von **1** das *e,e*- und von **3** und **6** jeweils das *a,e*-Isomer kristallisierte. Zentrale Struktureinheit der Verbindungen ist das  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ -*Butterfly*-Gerüst. Die Fe-Fe- (254,8 bis 257,2 pm) und Fe-Se-Bindungslängen (237,1 bis 238,5 pm) aller  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ -Gerüste entsprechen normalen Einfachbindungen und unterscheiden sich kaum voneinander. Somit sind auch die FeSeFe-Bindungswinkel in den FeSeFe-Dreiecksflächen innerhalb eines sehr kleinen Toleranzbereiches praktisch vorgegeben. Anders sieht es mit den SeFeSe-Bindungswinkeln aus. Diese sind, da die Se-Atome nicht durch eine Bindung mit bestimmter Bindungslänge miteinander verbunden sind, flexibel. Die Werte für den *Butterfly*-Winkel, die SeFeSe-Bindungswinkel und den  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand sind also voneinander abhängig und werden durch die Geometrie und die Anordnung der Liganden bestimmt.

Bei analogen Umsetzungen von  $\text{M}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  mit Selen und  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  entstanden als einzige nachweisbare Produkte das organische Diselenid  $(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Se})_2$  (**7**) und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Offenbar bildet sich im Gegensatz zur Darstellung der Eisenselenolato-Komplexe das stabile Zwischenprodukt  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ . Dieses könnte nach Zugabe des Elektrophils direkt zu den Produkten reagieren, oder es entsteht unter CO-Abspaltung erst das instabile  $[(\text{CO})_6\text{Ru}_2(\mu\text{-SeR})_2](\text{Ru-Ru})$ , aus dem sofort das organische Diselenid reaktiv eliminiert wird. Die verbleibenden koordinativ ungesättigten Ruthenium-Carbonyl-Fragmente würden dann mit dem zuvor abgespaltenen CO zum Ausgangsstoff  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  reagieren.

Darstellungsversuche von Organometallselenolato-Komplexen weiterer Übergangsmetalle führten nach der neuen Syntheseroute zu keinen neuen Produkten.

Offenbar sind die Grenzen der neuen Methode zur Darstellung von Selenolato-Komplexen erreicht. Es gelang in dieser und in parallel durchgeführten Arbeiten des Arbeitskreises nicht, den neuen Syntheseweg auf andere als die genannten Fe-, Mn-, Mo- und W-Komplexe auszudehnen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden neue Organowolframselenido-Komplexe dargestellt und charakterisiert. Ausgangspunkt war ein einfacher Syntheseweg zur Darstellung von Komplexen der Form  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^l-\text{Se}_x]$  ( $x = 2$  bis 4), der in unserem Labor im Rahmen einer früheren Arbeit entwickelt wurde. Dabei werden ein bis drei Äquivalente graues Selen in die Metall-Metall-Bindung von  $[\text{LiW}(\text{CO})_3\text{cp}]$  inseriert und die so entstandenen Selenide mit  $\text{SiO}_2 / \text{O}_2$  oxidiert.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß dieser Syntheseweg ausschließlich auf die Wolfram-Selenido-Komplexe anwendbar ist. Darstellungsversuche der analogen Molybdän- bzw. Sulfido-Komplexe waren ebenso erfolglos wie Umsetzungen der Alkali-Selenide  $[\text{MSe}_x\text{W}(\text{CO})_3\text{cp}]$  ( $x = 2, 3$ ) mit Elektrophilen.

Der Reaktionsmechanismus der Reaktionen konnte nicht aufgeklärt werden, offenbar spielt aber das Kieselgel als Matrix eine entscheidende Rolle. Oxidationsversuche nur mit Luftsauerstoff oder mit anderen gängigen Oxidationsmitteln waren nicht erfolgreich.

Es konnte gezeigt werden, daß die Selen-Kette in den Komplexen  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^l-\text{Se}_x]$ , dargestellt nach dem neuen Reaktionsweg, auf maximal 4 Se-Atome begrenzt ist.

Von dem Komplex  $[\{\text{cp}(\text{CO})_3\text{W}\}_2-\mu,\eta^l-\text{Se}_4]$  (**8**) gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten. Dabei zeigte sich, daß die zentrale Se-Se-Bindung (236,7(2) pm) der helixförmigen Selen-Kette ca. 4,5 pm länger als die beiden Se-Se-Bindungen in den  $\text{WSe}_2$ -Einheiten [232,08(15) / 232,18(15) pm] ist, was auf eine erhöhte Reaktivität dieser Bindung schließen läßt. Die W-Se-Bindungslängen entsprechen mit 263,99(11) und 264,29(1) pm Einfachbindungen.

Eine denkbare Alternative, Komplexe mit längeren Se-Ketten darzustellen, besteht in der Umsetzung von  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  mit  $\text{K}_2\text{Se}_x$  ( $x > 4$ ), wobei die Nucleophilie der Polyselenid-Anionen durch die Komplexierung der Kalium-Kationen mit Kronenethern noch verstärkt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Umsetzungen des Systems



$\text{K}_2\text{Se}_6$  / 18-Krone-6 /  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WCl}]$  in THF und in DMF durchgeführt. In THF entstand wieder **8** als einziges nachweisbares Produkt mit 35% Ausbeute, in DMF wurden die Produkte **8**,  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeC}(=\text{O})\text{NMe}_2]$  (**9**) und  $[\text{18-Krone-6}]^+[\text{cpW}(\text{Se}_4)_2]^-$  (**10**) mit Ausbeuten von 10, 40 und 9 % gebildet. Eine analoge Umsetzung von  $\text{K}_2\text{Se}_8$  in DMF führte zu keinen neuen Produkten. Hier entstanden **8** und **9** nur in Spuren, die Ausbeute von **10** betrug 30%.

Die spektroskopischen Daten von **9** weisen im Vergleich mit Literaturwerten von ähnlichen Verbindungen keine Besonderheiten auf.

Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **10** zeigen sich zwei Resonanzen für die jeweils äquivalenten Wolfram- bzw. nur Se-gebundenen Se-Atome bei 486,1 und 866,3 ppm. Durch den Vergleich mit Literaturwerten und durch W-Se-Satelliten ( $^1J_{\text{Se-W}} = 81 \text{ Hz}$ ) konnte das Resonanzsignal bei 866,3 ppm eindeutig den W-gebundenen Se-Atomen zugeordnet werden.

Von **9** und **10** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die W-Se-Bindungslängen entsprechen Einfachbindungen [**9**: 263,08(8) pm / **10**: 244,1(2) bis 257,0(2) pm], wobei sie in **10** durch die asymmetrische Komplexierung der  $\text{Se}_4$ -Chelat-Liganden stark voneinander abweichen.

Auch die Werte für die Se-Se-Einfachbindungen von **10** (230,0 bis 244,7 pm) variieren stark, wobei im Gegensatz zur Struktur von **8** die Bindungen in den  $\text{WSe}_2$ -Einheiten deutlich kürzer sind als die zentralen Se-Se-Bindungen.

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit wurden durch Salzeliminierungsreaktionen von Halogenphosphinen mit geeigneten Pyridin-2-selenolaten neue P-Se-Verbindungen dargestellt.

Edukt für die Pyridin-2-selenolate war das 2,2'-Bispyridyldiselenid (**15**), das mit  $\text{KB}^{\text{sec}}\text{Bu}_3\text{H}$  zu  $\text{K}(2\text{-SePy})$  reduziert wurde. Dieses wurde entweder in das isolierbare Ammoniumsalz  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**17**) überführt oder direkt in Eintopfreaktionen mit den Halogenphosphinen umgesetzt. Durch Komplexierung der Kalium-Kationen in  $\text{K}(2\text{-SePy})$  mit 18-Krone-6 entstand das allerdings nur in geringen Ausbeuten isolierbare Salz  $[(\text{18-Krone-6})\text{K}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**16**), von dem für die Röntgenstruktur geeignete Einkristalle gezüchtet werden konnten.

Von dem Pyridin-2-selenolat-Anion lassen sich zwei mesomere Grenzstrukturen formulieren (die negative Ladung kann am Selen oder am Stickstoff lokalisiert sein, wobei im ersten Fall eine C-Se-Einfach und im anderen Fall eine C-Se-Doppelbindung vorliegt). Die Ergebnisse der Analytik in Lösung und der Röntgenstrukturanalyse zeigten dabei, daß die Amidgrenzstruktur einen sehr hohen Anteil an der Gesamtstruktur hat.

Ebenfalls als Edukt zur Darstellung von Organylselenophosphinen sollte das in einer früheren Arbeit unseres Arbeitskreises dargestellte Pyridin-2-selenol (**11**) eingesetzt werden. Die Darstellung von **11** in akzeptablen Ausbeuten erwies sich aber im Rahmen dieser Arbeit als nicht reproduzierbar. Hauptprodukt neben geringen Ausbeuten von **11** war immer das tautomere Pyridin-2-selon (**12**). Die Produkte **11** und **12** wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Bei der Umsetzung von **11** mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  entstand unerwartet das am Se- und am N-Atom protonierte  $[\text{HPy-2-SeH}]^+\text{Cl}^-$  (**13**), während sich bei der Reaktion von **12** mit HI das am Stickstoff-Atom doppelt protonierte  $[\text{H}_2\text{Py-2-Se}]^+\text{I}^-$  (**14**) bildete.

Wie für das Pyridin-2-selenolat-Anion lassen sich auch für **12** zwei mesomere Grenzstrukturen formulieren. In beiden Grenzstrukturen liegt der Pyridinstickstoff in protonierter Form vor, wobei neben der eigentlichen Selon-Struktur mit C-Se-Doppelbindung auch eine zwitterionische Grenzformel mit positiver Ladung am N-Atom und negativer Ladung am Se-Atom bzw. C-Se-Einfachbindung vorstellbar ist. Durch die Analytik in Lösung und durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte der Anteil beider mesomerer Grenzstrukturen an der Gesamtstruktur eindeutig nachgewiesen werden.

Die Umsetzungen von  $\text{K(2-SePy)}$  bzw.  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{2-SePy}]^-$  (**17**) mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ ,  $^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{PBr}$  und  $^{\text{tert}}\text{BuPCl}_2$  führten zu den Zielverbindungen  $\text{Ph}_2\text{P(2-SePy)}$  (**18**),  $^{\text{tert}}\text{Bu}_2\text{P(2-SePy)}$  (**19**) und  $^{\text{tert}}\text{BuP(2-SePy)}_2$  (**20**). Von den drei Produkten konnte allerdings nur **19** aus dem Reaktionsansatz isoliert werden, da es relativ stabil und oxidationsunempfindlich ist. Die Verbindungen **18** und **20** wurden in der Reaktionslösung durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nachgewiesen, wobei sich **18** nach kurzer Zeit zersetzte, während **20** in Eintopfreaktionen weiter umgesetzt werden konnte.

Bei wiederholten Versuchen, **20** aus dem Reaktionsansatz zu isolieren, war trotz Arbeiten unter Schutzgas bzw. mit entgasten Lösungsmitteln die vollständige Oxidation zu dem Phosphinoxid  $^{\text{tert}}\text{BuP(=O)(2-SePy)}_2$  (**21**) nicht zu verhindern.

Die Verbindungen **19** und **20** stellen aufgrund der nach dem *HSAB*-Konzept unterschiedlichen Eigenschaften ihrer potentiellen Donoratome N, P und Se sehr interessante Liganden dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit ihnen die Komplexe  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-N,P-M(\mu-Br)]_2$  (**22**: M = Cu / **23**: M = Ag),  $[\{(C_5H_4N-2-Se)(^{tert}Bu)_2P\}-P-AuCl]$  (**24**) und  $[\{(C_5H_4N-2-Se)_2(^{tert}Bu)P\}-N,N',P-Mo(CO)_3]$  (**25**) dargestellt, in denen allerdings jeweils nur die Stickstoff- und Phosphoratome als Donor-Atome chelatarartig genutzt werden (Abb. 7.2.). Versuche, **25** als Liganden mit den Se-Atomen als Donoren an Übergangsmetalle zu komplexieren, waren nicht erfolgreich.

Von den Verbindungen **19** und **21** bis **25** wurden  $^{31}P$ - und  $^{77}Se$ -NMR-Spektren, von **18** und **20**, da sie nicht isolierbar waren, nur  $^{31}P$ -NMR-Spektren mit  $C_6D_6$ -Kapillaren aufgenommen (Tab.7.1.). Die  $^1J_{P-Se}$ -Kopplungskonstanten entsprechen beobachteten Werten für Systeme mit P-Se-Einfachbindungen.

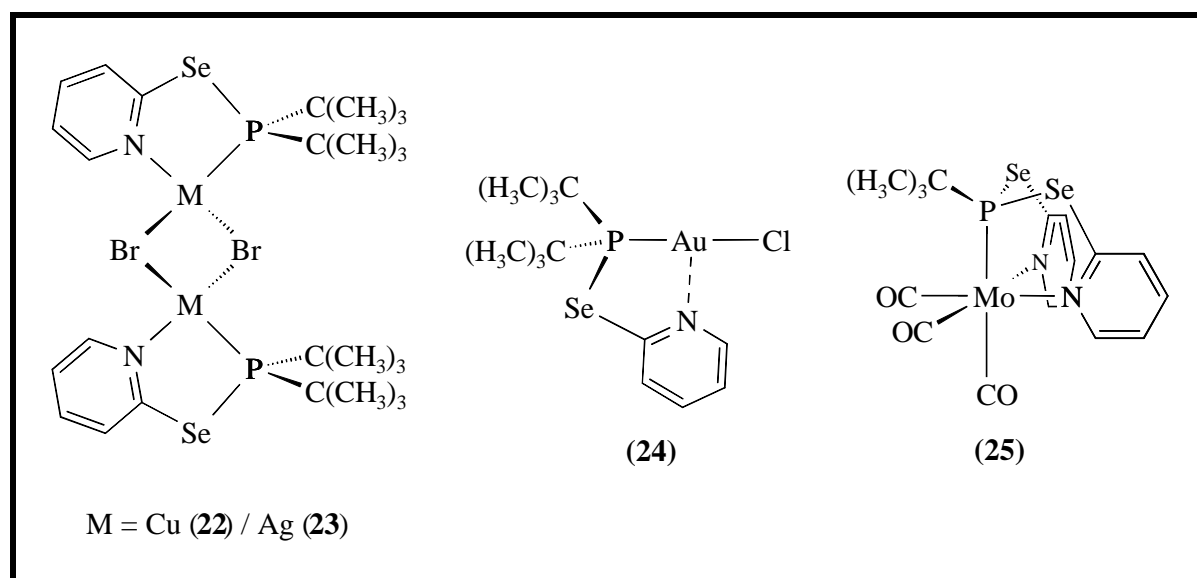


Abb 7.2. In dieser Arbeit neu dargestellte Komplexe mit  $^{tert}Bu_2P(2-SePy)$  (**19**) und  $^{tert}BuP(2-SePy)_2$  (**20**) als Liganden.

Tab. 7.1.: Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **18** bis **25**.

Verbindung	$^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\delta$ / ppm)	$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta$ / ppm)	$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$ (Hz)
$\text{Ph}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>18</b> )		22,40 <sup>a)</sup> / 22,44 <sup>b)</sup>	219,1 / 178,4
$\text{tertBu}_2\text{P}(2\text{-SePy})$ ( <b>19</b> )	271,0 <sup>c)</sup>	90,33 <sup>c)</sup>	235,5
$\text{tertBuP}(2\text{-SePy})_2$ ( <b>20</b> )		101,01 <sup>a)</sup>	228,5
$\text{tertBuP}(=\text{O})(2\text{-SePy})_2$ ( <b>21</b> )	437,8 <sup>c)</sup>	72,07 <sup>d)</sup>	417,8
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-\text{N},\text{P}-\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>22</b> )	520,4 <sup>e)</sup>	72,43 <sup>c)</sup>	239,9
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-\text{N},\text{P}-\text{Ag}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>23</b> )	470,2 <sup>e)</sup>	84,72 <sup>c)</sup>	273,8
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})(\text{tertBu})_2\text{P}\}-\text{P}-\text{AuCl}]$ ( <b>24</b> )	501,0 <sup>e)</sup>	117,32 <sup>e)</sup>	319,8
$[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-Se})_2(\text{tertBu})\text{P}\}-\text{N},\text{N}',\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_3]$ ( <b>25</b> )	761,1 <sup>e)</sup>	155,87 <sup>d)</sup>	257,1

a) THF-Lösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kap. / b)  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Kap. / c)  $\text{CDCl}_3$  / d)  $\text{D}_6$ -Aceton / e)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Von den Verbindungen **21** bis **25** konnten für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die Struktur von **21** ist dabei die erste eines Di(organylseleno)phosphinoxides, die Strukturen von **22** bis **25** sind die ersten von Komplexen, die Organylselenophosphine bzw. Di(organylseleno)phosphine als Liganden enthalten. Die P–Se-Bindungslängen von **21** bis **25** unterscheiden sich kaum voneinander (224,7 bis 227,1 pm).

Beim Versuch, das Chlor-Atom in **24** zu substituieren, entstand als einziges durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesenes Produkt das Komplexsalz  $[\text{Au}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+[\text{Cl}]^-$  (**26**) mit 34% Ausbeute.

Im vierten Teil der Arbeit werden die Kristallstrukturen der Komplexe  $[\text{cp}(\text{CO})_2\text{FeSeCN}]$  (**27**),  $[\text{cp}(\text{CO})_3\text{WSeCN}]$  (**28**) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\{\text{SeC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}]$  (**29**), die als Zwischenprodukte bei Darstellungsversuchen weiterer Selenolato-Komplexe entstanden, diskutiert.

Für weitere Untersuchungen bieten sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit verschiedene Ansatzpunkte:

Es könnte beispielsweise versucht werden, die neue Methode zur Darstellung von Pyridylselenophosphinen  $\text{R}_2\text{P}(2\text{-SePy})$  und Di(pyridylseleno)phosphinen  $\text{RP}(2\text{-PySe})_2$  auf weitere organische Reste bzw. auf Tris(pyridylseleno)phosphin auszudehnen.

Die Komplexchemie mit den mehrzähligen Liganden **19** und **20** bzw. ähnlichen Verbindungen könnte erweitert werden, auch im Hinblick auf eine eventuelle Anwendung als Katalysatoren. Vielleicht ist mit geeigneten Metallfragmenten auch die Komplexierung der Selen-Atome möglich.

Einen weiteren Ansatzpunkt bietet das Synthesepotential des Pyridin-2-selenolat-Anions, das in Form von **17** isolierbar und gut handhabbar geworden ist. Es wäre denkbar, daß es als nucleophiles Agens zur Darstellung von bisher nicht zugänglichen Produkten, speziell in der Hauptgruppenchemie eingesetzt werden kann.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [2] A. L. Patterson, *Z. Krist.* **1935**, A90, 517.
- [3] [3a] K. B. Sharpless und R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2697.  
[3b] K. B. Sharpless, R. F. Lauer und A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6137.  
[3c] K. B. Sharpless, M. W. Young und R. F. Lauer, *Tetrahedron Lett.*, **1973** 1979.
- [4] H. J. Reich, I. L. Reich und J. M. Renga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5813.
- [5] D. L. J. Clive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 695.
- [6] K. Soda, H. Tanaka und E. Esaki, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Editor S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1987**, S. 349ff.
- [7] Beispiele für Übersichtsartikel sind:  
[7a] R. C. Mehrotra, A. Singh und U. M. Tripathi, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1287.  
[7b] I. P. Rothwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 153.  
[7c] I. P. Rothwell und M. H. Chisholm, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. II, Editoren G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty, Pergamon, New York, **1987**, S. 335ff.  
[7d] J. R. Dilworth und J. Hu, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, 40, 411.  
[7e] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic, New York, **1978**.
- [8] W. Hieber und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 305, 265.
- [9] P. O'Brien, *Chemtronics* **1991**, 5, 61.
- [10] W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik und M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1597.
- [11] F. H. Allen und O. Kennard, Cambridge Structural Database CCDC, Version Oktober 1999, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 31.

- [12] [12a] J. Dillard und A. L. Tappel, *Free Rad. and Arthr. Diseases* **1986**, 83.  
[12b] E. Munthe, E. Jellum, J. Aeseth, A. Glennas, E. Tsui und K. Bibow, *Free Rad. and Arthr. Diseases* **1986**, 121.  
[12c] R. F. Stockel und E. Dumas, *U.S. Patent Nr. 4,680,286*, July **1987**.  
[12d] S. J. Lippard (Ed.), *Platinum, Gold and other Metal Chemotherapeutic Agents: Chemistry and Biochemistry ACS Symposium Series, No. 209*, Am. Chem. Soc., Washington DC, **1983**.
- [13] [13a] J. J. G. Moura, M. Teixeira und I. Moura, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 915.  
[13b] M. Teixeira, G. Fauque, I. Moura, P. A. Lespinet, Y. Berlier, B. C. Prickril, H. D. Peck, A. V. Xavier und J. J. G. Moura, *Eur. J. Biochem.* **1987**, 167, 47.  
[13c] S. Yamazaki, *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 7926.  
[13d] M. K. Eidsness, R. A. Scott, B. C. Prickril, D. V. DerVartanian, J. LeGall, J. J. G. Moura und H. D. Peck, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1989**, 86, 147.
- [14] [14a] A. Marganian, N. Baidya, M. M. Olmstead und P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2992.  
[14b] N. Baidya, B. C. Noll, M. M. Olmstead und P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2999.
- [15] M. Sato und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, 231.
- [16] B. Gautheron, G. Tainturier und P. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, C49.
- [17] W. Schulze und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 481, 78.
- [18] P. G. Jones und C. Thöne, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1975.
- [19] C. O. Kienitz, C. Thöne und P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 437.
- [20] J. Arnold, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 353.
- [21] [21a] W. Eikens, C. O. Kienitz, P. G. Jones und C. Thöne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3329  
[21b] W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones und C. Thöne, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 67.  
[21c] W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1275.  
[21d] P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2097.  
[21e] C. Thöne, P. G. Jones und J. Laube, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1539.  
[21f] C. Thöne, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1998**, 136–138, 645.  
[21g] S. Jäger, *Dissertation*, Braunschweig **2000**.  
[21h] W. Eikens, P. G. Jones und C. Thöne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 735.

- [22] P. G. Jones und C. Thöne, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6625.
- [23] N. L. Keder, R. K. Shibao und H. Eckert, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1670.
- [24] P. Braunstein, M. D. Fryzuk, F. Naud und S. J. Rettig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 589.
- [25] R. Chowdhury und J.– E. Bäckväll, *J. Chem. Soc., Chem Comm.* **1991**, 1063.
- [26] J. A. Gladysz und W. Tam, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 43, 2279.
- [27] W. Hieber und G. Brendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 289, 326.
- [28] D. Seyferth und R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, 333.
- [29] W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 91.
- [30] [30a] P. Mathur, Md. M. Hossain, K. Das und U. C. Sinha, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 46.
- [30b] P. Mathur und Md. M. Hossain, *Organometallics* **1993**, 12, 2398.
- [30c] P. Mathur, Md. M. Hossain und M. F. Mahon, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 185.
- [30d] P. Mathur, A. K. Dash, Md. M. Hossain und C. V. V. Satyanarayana, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 257.
- [30e] P. Mathur, Md. M. Hossain, S. Umbarkar, C. V. V. Satyanarayana, S. S. Tavale und V. G. Puranik, *Organometallics* **1995**, 14, 959.
- [30f] P. Mathur, A. K. Dash, Md. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana und B. Verghese, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 307.
- [30g] P. Mathur, Md. M. Hossain, S. Umbarkar, C. V. V. Satyanarayana und V. G. Puranik, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 313.
- [30h] P. Mathur, Md. M. Hossain und A. L. Rheingold *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507, 187.
- [31] [31a] P. Mathur, B. Manimaran, Md. M. Hossain, R. Shanbag, J. Murthy, I. S. Saranathan, C. V. V. Satyanarayana und M. M. Bhadbhade, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 173.
- [31b] P. Mathur, B. Manimaran, R. Trivedi, Md. M. Hossain, M. Arabatti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 155.
- [32] P. Mathur, R. Trivedi, Md. M. Hossain, S. S. Tavale und V. G. Puranik, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 291.



- [33] [33a] P. Mathur, S. Ghosh, A. Sarkar, C. V. V. Satyanarayana, A. L. Rheingold und L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, *16*, 3536.
- [33b] P. Mathur, S. Ghosh, A. Sarkar, C. V. V. Satyanarayana und V. G. Puranik, *Organometallics* **1997**, *16*, 4392.
- [33c] P. Mathur, S. Gosh und C. Thöne, *Organometallics* **1998**, *17*, 3926.
- [34] M. Sheih, Y.-C. Tsai, J.-J. Cherng, M.-H. Shieh, H.-S. Chen, C.-H. Ueng, S.-M. Peng und G.-H. Lee, *Organometallics* **1997**, *16*, 456.
- [35] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Nachdr. der 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim / Bergstr., **1968**.
- [36] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler und T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 175.
- [37] [37a] W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 53.
- [37b] C. Hecht, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W. A. Herrmann, W. Beck und P. M. Fritz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 389.
- [38] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [39] [39a] L. Ping und Z. Xunjun, *Synth. Comm.* **1993**, *23*, 1721.
- [39b] J.-X. Wang, W. Chui und Y. Hu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 2341.
- [39c] K. R. Rabhu und S. Chandrasekaran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1021.
- [40] J. M. Maher, R. P. Beatty und N. J. Cooper, *Organometallics* **1982**, *1*, 215.
- [41] M. A. Ansari und J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223.
- [42] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1.
- [43] L. C. Roof und J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037.
- [44] M. G. Kanatzidis und S. P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509.
- [45] H. J. Gysling, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Editoren S. Patai und Z. Rappoport, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**, S. 679ff.
- [46] N. Albrecht und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 89.
- [47] B. S. Mandimutsira, S.-J. Chen, R. A. Reynolds und D. Coucouvanis, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3911.
- [48] [48a] M. McConnachie, M. A. Ansari und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7078.
- [48b] M. McConnachie, M. A. Ansari und J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 85.

- [49] G.– C. Guo und T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 709.
- [50] K.– W. Kim und M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8124.
- [51] S.– P. Huang und M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3572.
- [52] C. Belin, T. Makani und J. Roziere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 118.
- [53] R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C.– N. Chau und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1747.
- [54] F. Weller, J. Adel und K. Dehnicke, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1987**, *548*, 125.
- [55] J. A. Gladysz, J. L. Hornby und J. E. Garbe, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1204.
- [56] T. E. Albrecht–Schmitt und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7273.
- [57] [57a] A. G. Nagao, K. Tanaka und T. Tanaka, *J. Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 43.  
[57b] K. Tanaka, K. Ueda, und T. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2029.
- [58] E. Roman, D. Cathline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 229.
- [59] R. W. M. Wardle, C. H. Mahler, C. N. Chau und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2790.
- [60] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [61] R. M. H. Banda, J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig und I. G. Dance, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1999.
- [62] S. C. O’Neal und J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1971.
- [63] Y. Cheng, T. J. Emge und J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3711.
- [64] Y. Cheng, T. J. Emge und J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7339.
- [65] J. Romero, M. L. Duran, J. A. Garcia–Vazquez, A. Castiñeiras, A. Sousa, L. Christaens und J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 307.
- [66] D. V. Khasnis, M. Buretea, T. J. Emge und J. G. Brennan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 45.
- [67] Y. Cheng, T. J. Emge und J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 342.
- [68] L. C. Damude, P. A. W. Dean, V. Manivannan, R. S. Srivastava und J. J. Vittal, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1323.
- [69] N. Chopra, L. C. Damude, P. A. W. Dean und J. J. Vittal, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2095.
- [70] H. Duddeck, *Progress in NMR–Spectroscopy* **1995**, *27*, 1 – 323.
- [71] W.–W. Du–Mont, R. Hensel, S. Kubiniok und L. Lange, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 2*, Editor S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1987**, S. 591ff.
- [72] R. A. McLean, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 745.

- [73] A. Darmadi, A. Haas und B. Koch, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 526.
- [74] N. Petraghini, V. G. Toscano und M. de Moura Campos, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3070.
- [75] J. W. Anderson, J. E. Drake, R. T. Hemmings und D. L. Nelson, *Inorg. Chem. Nucl. Lett.* **1975**, 11, 233.
- [76] Yu. N. Shlyk, G. M. Bogoluybov und A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 193.
- [77] P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt, und Duc le Van, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1646.
- [78] H. J. Emeléus, K. J. Parker und N. Welcman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2529.
- [79] A. Darmadi, A. Haas und M. Kaschani–Motlagh, *Z. Anorg Allg. Chem.* **1979**, 448, 35.
- [80] A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan und S. Lochart, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 207.
- [81] Y. Cheng, T. J. Emge und J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3711.
- [82] H. G Mautner, Sh.–Hs. Chu und C. M. Lee, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3671.
- [83] M. H. Krackov, C. M. Lee und H. G. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 892.
- [84] M. Miyoshi, H. Ishii, K Kondo, Sh. Murai und N. Sonoda, *Synth Comm.* **1979**, 300.
- [85] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst–Irmer, E. Pohl, D. Stalke und H. W– Roesky, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 41.
- [86] H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, *NMR of Newly Asseslible Nuclei, Vol. 2*, Editor P. Laszlo, Academic Press, New York, **1983**, S. 275.
- [87] N. P. Luthra und J. D. Odom, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1*, Editoren S. Patai und Z. Rappoport, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**, S. 667ff.
- [88] M. Bochmann, K. J. Webb, M. B. Hursthouse und M. Mazid, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1991**, 2317.
- [89] M. Freytag, *Diplomarbeit*, Braunschweig **1999**.
- [90] K. Wozniak, T. M. Krygowski, E. Grech, W. Kolodziejski und J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1862.
- [91] M. Lamsä, J. Huuskonen, K. Rissanen und J. Pursiainen, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 84.
- [92] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [93] A. Kvik und S. S. Booles, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3405.
- [94] J. Almlöf, Å. Kvik und I. Olovsson, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 1201.
- [95] D. Mootz und H.– G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1517.

- [96] C. O. Kienitz, C. Thöne und P. G. Jones, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 2847.
- [97] B. R. Penfold, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 707.
- [98] U. Ohms, H. Guth, A. Kutoglu und C. Scheringer, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 831.
- [99] T. Srikrishnan, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 290.
- [100] P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop und E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 1939.
- [101] K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, Y. Tsujimoto, H. Ohta und Y. Yokomori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2151.
- [102] S. Collins, T. G. Back und A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6589.
- [103] M. Miura, Y. Takanohashi, Y. Habata und S. Akabori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1719.
- [104] H. Blau, J. Grobe, Duc le Van, B. Krebs und M. Läge, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 913.
- [105] T. Murai, T. Mizutani, T. Kanda und Sh. Kato, *Heteroatom Chem* **1995**, 6, 241.
- [106] T. Murai, N. Niwa, T. Ezaka und Sh. Kato, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 374.
- [107] K. Jonas, G. Burkart, C. Haselhoff, P. Betz und C. Krüger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 291 (*Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 322).
- [108] K. F. Tesh, T. P. Hanusa und J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1584.
- [109] S. Chadwick und K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1768.
- [110] R. Cea-Olivares, O. Jimenez-Sandoval, S. Hernandez-Ortega, M. Sanchez, R. A. Toscano und I. Haiduc, *Heteroatom Chem.* **1995**, 6, 89.
- [111] O. Niyomura, Sh. Kato und T. Kanda, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 507.
- [112] J. Campbell, L. A. Devereux, M. Gerken, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani und G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2945.
- [113] T. Chivers, M. Parvez und M. A. Seay, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2147.
- [114] P. Veya, C. Vloriana, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 991.
- [115] E. R. Cullen, F. S. Guziec, C. J. Murphy, T. C. Wong und K. K. Andersen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 473.
- [116] F. S. Guziec Jr., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Editor S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1987**, S. 215ff.
- [117] C. – P. Klages und J. Voss, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 743 (*Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 725).

- [118] C. O. Kienitz, *Dissertation*, Braunschweig **1996**.
- [119] T. C. Wong, F. S. Guziec und C. A. Moustakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1471.
- [120] E. R. Cullen, F. S. Guziec, C. J. Murphy, T. C. Wong und K. K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7055.
- [121] W. McFarlane und R. J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1397.
- [122] E. S. Lewis, T. I. Yousaf und T. A. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2152.
- [123] B. M. Jacobson, A. M. Kook und E. S. Lewis, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, 2, 410.
- [124] W. Gombler, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 535.
- [125] J. D. Odom, W. H. Dawson und P. D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5815.
- [126] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [127] K. Merzweiler und H.– J. Kersten, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1025.
- [128] J. Grobe, M. Kohne–Wachter und Duc le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 67.
- [129] R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 137.
- [130] W.– W. DuMont, S. Kubiniok und T. Severingiz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 531, 21.
- [131] F. S. Mukhametov, E. E. Korshin, R. R. Shagidullin und N. I. Rizpolozhenskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 2452.
- [132] W.– W. DuMont, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 562 (*Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 554).
- [133] F. Seel und K. D. Velleman, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 406.
- [134] E. A. Krasilnikova, *Russ. Chem. Rev.* **1977**, 46, 861.
- [135] J. P. Dutasta, J. Martin und J. B. Robert, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1662.
- [136] S. C. Peak und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1049.
- [137] W. McFarlane und J. A. Nash, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 913.
- [138] W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth, G. D. Meikle und D. W. H. Rankin, *Mol. Phys.* **1973**, 25, 381.
- [139] D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 25.
- [140] W.– W. DuMont, S. Kubiniok, L. Lange, S. Pohl, W. Saak und I. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1315.
- [141] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 252.
- [142] S. P. Wuller, A. L. Seligson, G. P. Mitchel und J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4854.

- [143] J. Martin und J. B. Robert, *Org. magn. Reson.* **1981**, 15, 87.
- [144] L. V. Nesterov, A. Ya. Kessel, Yu. Yu. Samitov, und A. A. Musina, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **1970**, 40, 1228.
- [145] I. A. Nuretdinov, D. N. Sadkova, und E. V. Bayandina, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci.* **1997**, 2441.
- [146] G. Mavel, R. Mankowski–Favelier und T. N. Tanh, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1967**, 64, 1692.
- [147] B. Krawiecka, *Heteroatom Chem.* **1992**, 3, 385.
- [148] W. J. Stec, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 109.
- [149] J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble und A. W. Cordes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1988**, 39, 153.
- [150] J. Ellermann und M. Gomm, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 443.
- [151] M. W. Wieczorek, J. Blaszczyk und B. Krzyzanowska, *Heteroatom Chem.* **1993**, 4, 79.
- [152] T. J. Bartczak, W. Wolf, P. N. Swepston und L. Zerong, *Acta Cryst.* **1987**, C43, 1788.
- [153] G. A. Bowmaker, Effendy, J. V. Hanna, P. C. Healy, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1993**, 1387.
- [154] R. K. Harris und B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco, **1978**.
- [155] [155a] E. L. Muetterties und C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4114.  
[155b] E. L. Muetterties und C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6386.
- [156] C. Thöne, *Dissertation*, Braunschweig **1991**.
- [157] J. Zuckerman–Schpector, E. E. Castellano, A. E. Mauro und M. R. Roveri, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 302.
- [158] L. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 913.
- [159] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2621.
- [160] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 25.
- [161] Q.–H. Jin, D.–L. Long, Yu–X. Wang und X.–Qu. Xin, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 948.
- [162] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [163] R. G. Goel und A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 395.

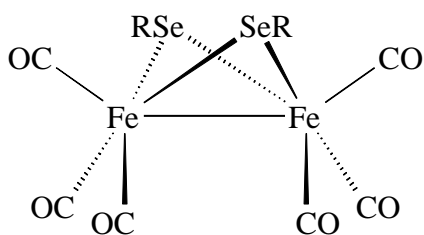
- [164] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [165] K. Merzweiler und H.-J. Kersten, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1649.
- [166] S. Gotsis, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 923.
- [167] P. C. Healy, N. K. Mills und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 111.
- [168] M. Camilla, F. Caruso, S. Chaloupka, P. N. Kapoor, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1603.
- [169] B. Ahrens, *Dissertation*, Braunschweig **1998**.
- [170] H. Schmidbaur, B. Brachthäuser, O. Steigelmann und H. Beruda, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2705.
- [171] P. G. Jones und C. Thöne, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 42.
- [172] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann und G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1503.
- [173] W.-K. Wong, J.-X. Gao und W.-T. Wong, *Polyhedron* **1993**, 12, 1047.
- [174] A. Saravanamuthu, D. M. Ho, M. E. Kerr, C. Fitzgerald, M. R. M. Bruce und A. E. Bruce, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2202.
- [175] J. Granifo, M. E. Vargas, E. S. Dodsworth, D. H. Farrar, S. S. Fielder und A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4369.
- [176] M. Cano, J. A. Campo, V. Perez-Garcia und E. Gutierrez-Puebla, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 397.
- [177] W. Schirmer, U. Flörke und H.-J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 83.
- [178] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter und S. Cunsakis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 675.
- [179] S. Hillebrand, B. Bartkowska, J. Bruckmann, C. Krüger und M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 813.
- [180] S. S. Pathaneni und G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 319.
- [181] P. Pyykkö, N. Runeberg und F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1451.
- [182] P. G. Jones und C. Thöne, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2725.
- [183] S. Hauge, *Acta Chem. Scand.*, **1979**, A33, 317.
- [184] E. M. Barrenco, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones und B. Ahrens, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 680.
- [185] W. Yao, O. Eisenstein und R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 254, 105.

- [186] M. A. Jennings und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 231.
- [187] P. Salama und C. Bernard, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5711.
- [188] M. J. Collins, C. I. Ratcliffe und J. A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.* **1986**, 68, 172.
- [189] W.–F. Liaw, Y.–C. Horng, D.–S. Ou, C.–Y. Ching, G.–H. Lee und S.–M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9299.
- [190] P. G. Jones und C. Thöne, *Acta Cryst.* **1987**, C43, 1915.
- [191] C. A. Grygon, W. C. Fultz, A. L. Rheingold und J. L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 141, 205.
- [192] S. Strueß und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1487.
- [193] C. A. Grygon, W. C. Fultz, A. L. Rheingold und J. L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 144, 31.
- [194] P. J. Bonasia, G. P. Mitchell, F. J. Hollander und J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1797.
- [195] J. Kampf, R. Kumar und J. P. Olive, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3626.
- [196] R. J. Bachelor, F. W. B. Einstein, I. D. Gay, J.–H. Gu und B. M. Pinto, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 147.
- [197] R. B. King und F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 193.
- [198] B. R. James, G. L. Rempel und W. K. Teo, *Inorg. Synth.* **1976**, 16, 45.
- [199] T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 165.
- [200] [200a] T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
- [200b] C. E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 179.
- [201] O. J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184.
- [202] W. R. Cullen, S. J. Rettig und H. Zhang, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2167.
- [203] R. Usón, A. Laguna und J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 471.
- [204] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- [205] F. H. Jardine, L. Rule und A. G. Vohra, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 238.
- [206] A. C. T. North, D. C. Philipps und F. S. Matthews, *Acta Cryst.* **1968**, A24, 351.
- [207] G. M. Sheldrick, *SHELXS–86/97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, (1990–1997).
- [208] G. M. Sheldrick, *SHELXL–93/97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, (1993–1997).
- [209] D. L. Klayman und T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 197.

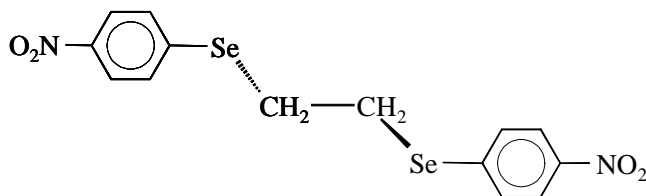


## 9. Anhang

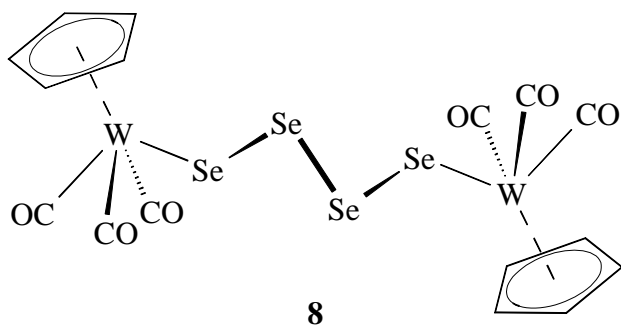
### 9.1. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



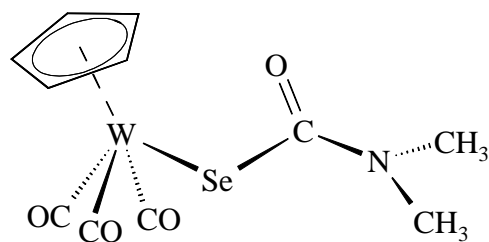
- 1**     $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$   
**2**     $R = \text{CH}_2\text{Ph}$   
**3**     $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$   
**4**     $R = \frac{1}{2} (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$   
**5**     $R = \frac{1}{2} (\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$   
**6**     $R = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}$



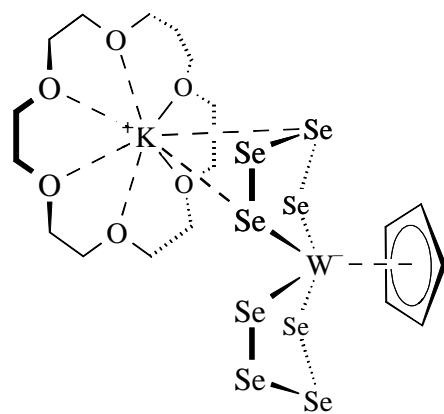
**7**



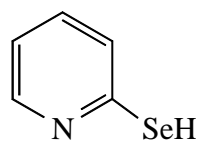
**8**



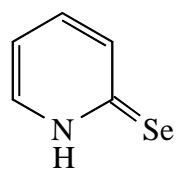
**9**



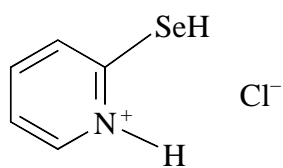
10



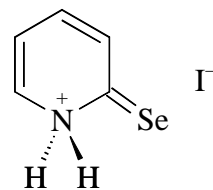
11



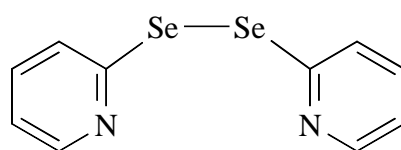
12



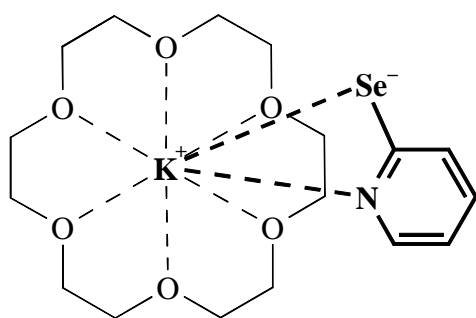
13



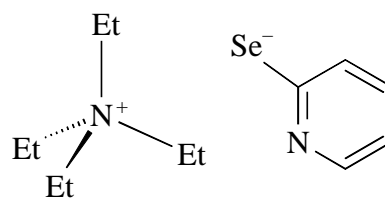
14



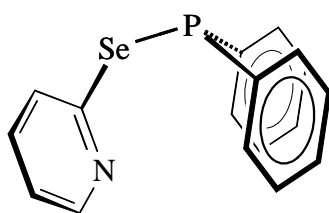
15



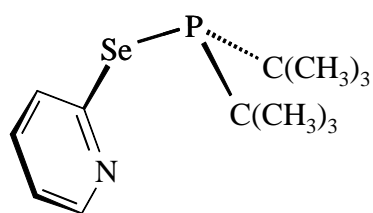
16



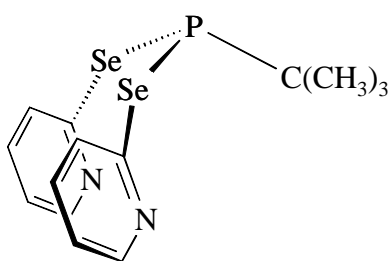
17



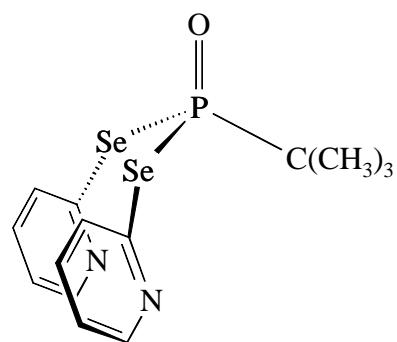
18



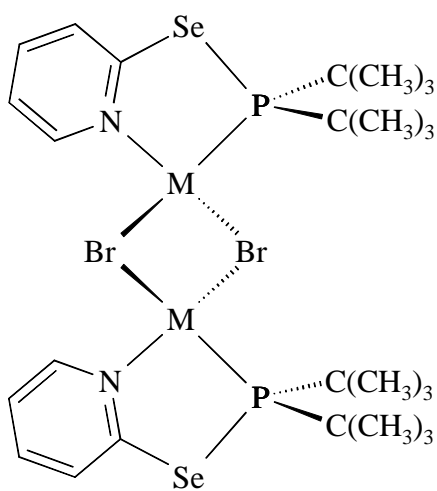
19



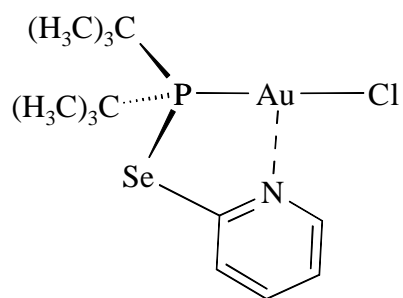
20



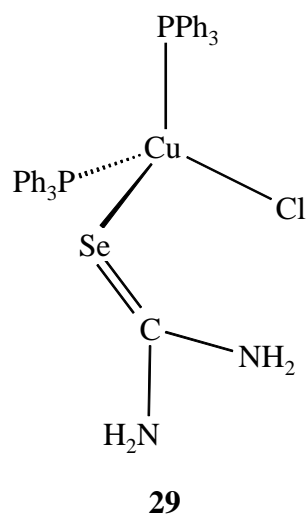
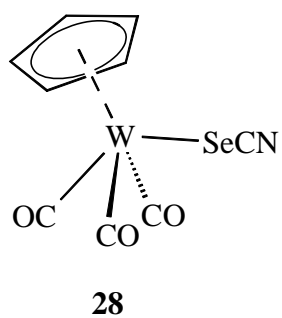
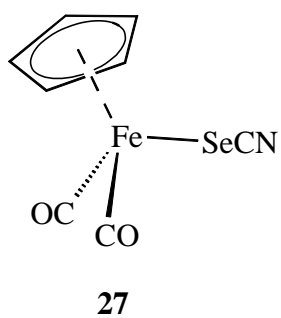
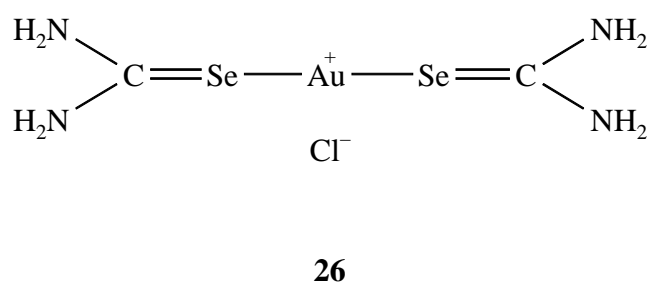
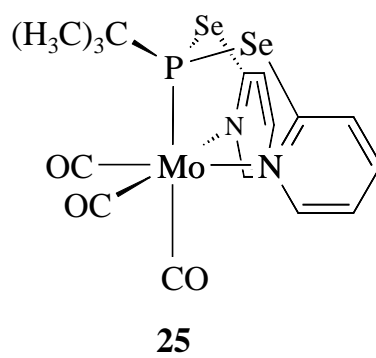
21



M = Cu (22) / Ag (23)



24



## 9.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
CI	Chemische Ionisation
cp	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)
d / dd / t / q / m / <sup>n</sup> J	Dublett / Dublett von Dubletts / Triplett / Quartett / Multiplett / Kopplungskonstante über n Bindungen (NMR-Spektren)
DMF	Dimethylformamid
dppm / dppe / dppp	Bis(diphenylphosphino)methan / –ethan / –propan
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast-Atom-Bombardment
Fp.	Festpunkt (Schmelzpunkt)
gef.	gefunden
IR	Infrarotspektrum
Kap.	Kapitel
m / st / sst / b	mittel / stark / sehr stark / breit (IR-Spektren)
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
m/z	Verhältnis Massenzahl / Ladungszahl
NBA	Nitrobenzylalkohol
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i> / <i>m</i> / <i>p</i>	ortho / meta / para
Ph	Phenyl
Py	Pyridin oder Pyridyl
sec.	sekundär
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMEDA	Tetramethylethylendiamin

### 9.3. Kristalldaten und Daten der Strukturverfeinerung

**Es bedeuten:**

$a, b, c$	Zellachsen
$\alpha, \beta, \gamma$	Zellwinkel
$V$	Zellvolumen
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte
$Z$	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
$F(000) [e]$	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\mu [\text{cm}^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
$R_{\text{int.}}$	R-Wert der äquivalenten Intensitäten
$T_{\text{min.}} / T_{\text{max.}}$	minimale und maximale Transmissionen
$R(I), I > 2\sigma(I)$	endgültiger R-Wert (konventionell)
$R_w(F^2)$	gewichteter R-Wert an $F^2$
$S$	Übereinstimmungsgüte an $F^2$
$\rho(\text{max./min.})$	Restelektronendichte

Verbindung	1	3
Summenformel	$C_{14}H_{22}Fe_2O_6Se_2Si_2$	$C_{21}H_{14}Cl_2Fe_2N_2O_{10}Se_2$
Molmasse	612,12	794,86
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	P-1
a [pm]	1261,3(2)	934,2(2)
b [pm]	1598,8(2)	935,6(2)
c [pm]	1295,0(2)	1570,0(3)
$\alpha$ [°]	90	87,00(2)
$\beta$ [°]	114,457(10)	82,81(2)
$\gamma$ [°]	90	89,11(2)
V [nm <sup>3</sup> ]	2,3773(6)	1,3596(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,710	1,942
Z	4	2
F (000) [e]	1208	776
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	44,07	39,97
Kristallgröße [mm]	0,40 x 0,32 x 0,32	0,60 x 0,20 x 0,10
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50	50
T [°C]	-100	-130
gem. Reflexe	4866	4877
unabh. Reflexe	4175	4781
R <sub>int.</sub>	0,0311	0,0103
Anzahl Parameter	241	353
Anzahl Restraints	42	0
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,67 / 0,79	0,669 / 1,000
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0349	0,0306
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0520	0,0689
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0143 , 0	0,0266 , 1,0656
S	0,788	1,058
max. $\Delta/\sigma$	0,005	0,002
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,466 / -0,442	0,469 / -0,482

Verbindung	4	5
Summenformel	$C_{14}H_8Fe_2O_6Se_2$	$C_{16,5}H_9ClFe_2N_2O_6Se_2$
Molmasse	541,82	636,33
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [pm]	769,1(2)	683,98(6)
b [pm]	992,0(3)	1137,65(12)
c [pm]	1251,2(3)	1339,70(12)
$\alpha$ [°]	71,52(2)	89,078(8)
$\beta$ [°]	72,54(2)	81,648(8)
$\gamma$ [°]	70.89(2)	77,415(8)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,8347(4)	1,0065(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	2,156	2,100
Z	2	2
F (000) [e]	520	614
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	61,25	52,28
Kristallgröße [mm]	0,32 x 0,20 x 0,04	0,32 x 0,20 x 0,10
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50	55
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	2951	5015
unabh. Reflexe	2905	4627
R <sub>int.</sub>	0,0299	0,0227
Anzahl Parameter	217	280
Anzahl Restraints	0	1
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,581 / 0,975	0,720 / 0,953
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0391	0,0278
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0793	0,0518
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0323 , 0	0,0217 , 0
S	0,831	0,865
max. $\Delta/\sigma$	0,002	0,005
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,887 / -0,681	0,447 / -0,408



Verbindung	6	8
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> W <sub>2</sub>
Molmasse	791,60	981,78
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
a [pm]	1944,6(3)	654,96(6)
b [pm]	1841,1(3)	1266,46(12)
c [pm]	1591,8(2)	1299,99(10)
α [°]	90	86,198(6)
β [°]	116,605(12)	79,570(6)
γ [°]	90	84,402(8)
V [nm <sup>3</sup> ]	5,0956(13)	1,0541(2)
ρ <sub>ber.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	2,064	3,093
Z	8	2
F (000) [e]	3056	876
μ [cm <sup>-1</sup> ]	51,40	178,39
Kristallgröße [mm]	0,36 x 0,24 x 0,18	0,50 x 0,15 x 0,10
2 θ <sub>max.</sub> [°]	50	50
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	7004	3929
unabh. Reflexe	4444	3707
R <sub>int.</sub>	0,0348	0,0244
Anzahl Parameter	325	253
Anzahl Restraints	0	122
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,686 / 0,932	0,383 / 1,000
R (I), I > 2σ (I)	0,0323	0,0346
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0449	0,0846
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0102 , 0	0,0572 , 0
S	0,777	0,966
max. Δ/σ	0,004	0,002
ρ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,421 / -0,409	1,952 / -1,829

Verbindung	9	10
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> SeW	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> KO <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> W
Molmasse	484,02	1184,03
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a [pm]	653,4(2)	1348,8(5)
b [pm]	3272,9(5)	1011,3(3)
c [pm]	668,40(10)	2222,3(10)
α [°]	90	90
β [°]	112,75(2)	98,78(2)
γ [°]	90	90
V [nm <sup>3</sup> ]	1,3182(5)	2,996(2)
ρ <sub>ber.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	2,439	2,625
Z	4	4
F (000) [e]	896	2176
μ [cm <sup>-1</sup> ]	115,29	137,44
Kristallgröße [mm]	0,32 x 0,30 x 0,08	0,42 x 0,18 x 0,02
2 θ <sub>max.</sub> [°]	50	50
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	2879	7747
unabh. Reflexe	2315	5238
R <sub>int.</sub>	0,0324	0,0889
Anzahl Parameter	165	298
Anzahl Restraints	86	186
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,37 / 0,96	0,129 / 0,864
R (I), I > 2σ (I)	0,0254	0,0653
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0564	0,1639
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0310 , 0	0,0721 , 0
S	0,987	0,920
max. Δ/σ	0,007	0,003
ρ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,977 / -1,022	2,146 / -1,254

Verbindung	12	16
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NSe	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> KNO <sub>6</sub> Se
Molmasse	158,06	460,46
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P1
a [pm]	660,2(2)	827,9(3)
b [pm]	685,6(2)	834,4(3)
c [pm]	693,6(2)	900,5(2)
$\alpha$ [°]	103,93(2)	74,10(2)
$\beta$ [°]	94,61(2)	66,52(2)
$\gamma$ [°]	111,98(2)	63,97(3)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,27748(13)	0,5090(3)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,892	1,502
Z	2	1
F (000) [e]	152	238
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	66,24	20,80
Kristallgröße [mm]	0,26 x 0,20 x 0,14	0,30 x 0,16 x 0,12
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50	50
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	1882	3522
unabh. Reflexe	948	3290
R <sub>int.</sub>	0,0321	0,0266
Anzahl Parameter	68	235
Anzahl Restraints	0	3
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,577 / 1,000	0,737 / 0,993
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0629	0,0459
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,1585	0,1107
Wichtungsparemeter (a, b)	0,1214 / 0	0,0666 , 0
S	1,004	1,045
max. $\Delta/\sigma$	< 0,001	0,001
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	1,282 / -2,125	0,460 / -1,002

Verbindung	21	22
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OPSe <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Molmasse	418,19	891,42
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
a [pm]	1718,7(2)	968,71(12)
b [pm]	755,90(8)	1223,32(14)
c [pm]	2470,0(3)	1493,14(18)
α [°]	90	92,497(10)
β [°]	97,509(8)	93,076(10)
γ [°]	90	106,182(10)
V [nm <sup>3</sup> ]	3,1814(7)	1,6937(4)
ρ <sub>ber.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1,746	1,748
Z	8	2
F (000) [e]	1648	880
μ [cm <sup>-1</sup> ]	47,46	58,76
Kristallgröße [mm]	0,40 x 0,32 x 0,24	0,26 x 0,18 x 0,16
2 θ <sub>max.</sub> [°]	50	50
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	4190	6268
unabh. Reflexe	2753	5965
R <sub>int.</sub>	0,0386	0,0380
Anzahl Parameter	184	337
Anzahl Restraints	0	0
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,500 / 0,960	0,632 / 0,697
R (I), I > 2σ (I)	0,0326	0,0376
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0651	0,0563
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0245 , 0	0,0110 , 0
S	0,858	0,758
max. Δ/σ	0,069	< 0,001
ρ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,480 / -0,527	0,416 / -0,474

Verbindung	23	24
Summenformel	$C_{26}H_{44}Ag_2Br_2N_2P_2Se_2$	$C_{13}H_{22}AuClNPSe$
Molmasse	980,05	534,66
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
a [pm]	990,34(10)	1367,8(2)
b [pm]	1245,15(14)	1220,6(2)
c [pm]	1483,4(2)	1040,3(2)
$\alpha$ [°]	93,551(10)	90
$\beta$ [°]	94,787(10)	105,95(2)
$\gamma$ [°]	104,200(8)	90
V [nm <sup>3</sup> ]	1,7604(4)	1,6699(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,849	2,127
Z	2	4
F (000) [e]	952	1008
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	55,58	112,30
Kristallgröße [mm]	0,30 x 0,24 x 0,24	0,24 x 0,20 x 0,20
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50	50
T [°C]	-100	-100
gem. Reflexe	10239	5956
unabh. Reflexe	6195	2929
R <sub>int.</sub>	0,0234	0,0620
Anzahl Parameter	338	169
Anzahl Restraints	0	0
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,727 / 0,784	0,550 / 0,750
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0287	0,0279
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0546	0,0488
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0143 , 0	0,0067 , 0
S	0,856	0,761
max. $\Delta/\sigma$	0,005	0,001
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,663 / -0,444	0,698 / -0,645

Verbindung	25	26
Summenformel	$C_{17,5}H_{18}ClMoN_2O_3PSe_2$	$C_2H_8AuClN_4Se_2$
Molmasse	624,62	478,46
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$
a [pm]	1591,15(14)	2007,36(14)
b [pm]	1164,74(14)	587,47(4)
c [pm]	1197,08(10)	1712,53(12)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	102,496(6)	111,978(3)
$\gamma$ [°]	90	90
V [nm <sup>3</sup> ]	2,1660(4)	1,8728(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,915	3,394
Z	4	8
F (000) [e]	1212	1696
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	41,84	237,10
Kristallgröße [mm]	0,50 x 0,30 x 0,20	0,25 x 0,08 x 0,07
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50	60
T [°C]	-100	-130
gem. Reflexe	3998	17122
unabh. Reflexe	3799	2737
R <sub>int.</sub>	0,0223	0,0723
Anzahl Parameter	265	123
Anzahl Restraints	146	28
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,661 / 1,000	0,398 / 0,802
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0280	0,0253
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0537	0,0486
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0250 , 0	0,0225 , 0
S	0,873	0,984
max. $\Delta/\sigma$	0,043	0,004
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,556 / -0,426	1,218 / -1,260

Verbindung	27	28
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> FeNO <sub>2</sub> Se	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> SeW
Molmasse	281,94	437,95
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a [pm]	648,7(2)	1105,4(3)
b [pm]	1185,9(3)	870,90(14)
c [pm]	2438,4(8)	1126,5(3)
α [°]	90	90
β [°]	96,46(3)	91,58(2)
γ [°]	90	90
V [nm <sup>3</sup> ]	1,8637(10)	1,0840(4)
ρ <sub>ber.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	2,010	2,683
Z	8	4
F (000) [e]	1088	792
μ [cm <sup>-1</sup> ]	54,86	139,97
Kristallgröße [mm]	0,38 x 0,23 x 0,15	0,40 x 0,30 x 0,24
2 θ <sub>max.</sub> [°]	50	55
T [°C]	-130	-100
gem. Reflexe	3863	3721
unabh. Reflexe	3286	2492
R <sub>int.</sub>	0,0671	0,0503
Anzahl Parameter	235	137
Anzahl Restraints	122	68
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,26 / 0,84	0,616 / 0,944
R (I), I > 2σ (I)	0,0524	0,0397
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,1352	0,0975
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0558 , 3,79	0,0665 , 0
S	1,049	0,993
max. Δ/σ	0,011	0,037
ρ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,538 / -0,643	4,058 / -2,319

Verbindung	29
Summenformel	$C_{37}H_{34}ClCuN_2P_2Se$
Molmasse	746,55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [pm]	961,07(12)
b [pm]	1201,09(12)
c [pm]	1593,1(2)
$\alpha$ [°]	85,264(8)
$\beta$ [°]	80,505(10)
$\gamma$ [°]	69,988(8)
V [nm <sup>3</sup> ]	1,7036(3)
$\rho_{\text{ber.}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,455
Z	2
F (000) [e]	760
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	19,10
Kristallgröße [mm]	0,60 x 0,40 x 0,10
2 $\theta_{\text{max.}}$ [°]	50
T [°C]	-100
gem. Reflexe	7468
unabh. Reflexe	5940
R <sub>int.</sub>	0,0235
Anzahl Parameter	413
Anzahl Restraints	0
T <sub>min.</sub> / T <sub>max.</sub>	0,755 / 0,980
R (I), I > 2 $\sigma$ (I)	0,0270
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> ), alle Reflexe	0,0551
Wichtungsparemeter (a, b)	0,0256 , 0
S	0,871
max. $\Delta/\sigma$	0,002
$\rho$ (max./min.) [e pm <sup>-3</sup> ] x 10 <sup>-6</sup>	0,380 / -0,346



## 9.4 Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U (eq) [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] der gemessenen Strukturen

### Verbindung 1

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1288.6(5)	921.0(4)	2250.9(5)	22.7(2)
C(1)	521(4)	4(3)	1627(4)	30.0(13)
O(1)	8(3)	-596(2)	1218(3)	45.1(10)
C(2)	803(4)	1024(3)	3378(4)	27.4(11)
O(2)	495(3)	1097(2)	4088(3)	42.2(9)
C(3)	228(4)	1537(3)	1157(4)	25.5(12)
O(3)	-444(3)	1912(2)	424(3)	39.1(9)
Se(1)	3082.8(4)	180.5(3)	3109.7(4)	24.4(1)
C(7)	2869(4)	-1013(3)	2705(4)	27.6(12)
Si(1)	2587.2(12)	-1679.7(9)	3752.6(12)	33.8(4)
C(8)	3968(4)	-1761(4)	5047(4)	73(2)
C(9)	2122(5)	-2713(3)	3071(5)	61.7(18)
C(10)	1460(4)	-1220(3)	4138(4)	50.8(16)
Fe(2)	2885.4(6)	1034.1(4)	1527.1(5)	24.2(2)
C(4)	2592(4)	142(3)	626(4)	31.8(12)
O(4)	2399(3)	-424(2)	35(3)	48.2(10)
C(5)	4368(4)	1217(3)	1775(4)	34.2(13)
O(5)	5317(3)	1345(2)	1927(3)	60.5(12)
C(6)	2171(4)	1707(3)	355(4)	27.2(12)
O(6)	1700(3)	2142(2)	-402(3)	40.9(9)
Se(2)	2698.4(4)	2017.3(3)	2826.1(4)	22.9(1)
C(11)	1973(4)	3082(2)	2118(3)	23.7(11)
Si(2)	3019.2(12)	3956.8(9)	2276.9(11)	30.1(3)
C(12)	4166(4)	3992(3)	3760(4)	47.3(15)
C(13)	3698(4)	3798(3)	1266(4)	44.4(15)
C(14)	2145(4)	4925(3)	1948(4)	49.8(16)

**Verbindung 3**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	6395.7(5)	569.6(5)	1355.5(3)	20.2(1)
C(1)	4496(5)	242(4)	1684(2)	30.3(9)
O(1)	3293(3)	68(4)	1864.5(19)	47.1(8)
C(2)	6272(4)	1481(4)	346(2)	24.4(8)
O(2)	6186(3)	2067(3)	-305.1(16)	33.5(6)
C(3)	6916(4)	-1043(4)	835(2)	27.6(8)
O(3)	7253(3)	-2056(3)	479.3(19)	42.4(7)
Se(1)	7568.2(4)	-372.1(4)	2529.8(2)	21.7(1)
C(7)	6720(4)	412(4)	3645(2)	25.0(8)
C(8)	5194(4)	-36(4)	3862(2)	21.0(8)
C(9)	4078(4)	939(4)	3793(2)	27.4(8)
C(10)	2643(4)	527(4)	3973(2)	28.1(9)
C(11)	2367(4)	-882(4)	4235(2)	24.8(8)
C(12)	3450(4)	-1881(4)	4330(2)	27.7(8)
C(13)	4863(4)	-1446(4)	4133(2)	25.3(8)
N(1)	860(4)	-1341(4)	4432(2)	36.9(8)
O(7)	620(3)	-2450(4)	4867(2)	54.1(9)
O(8)	-77(3)	-595(4)	4145.4(19)	45.3(8)
Fe(2)	8848.2(5)	1460.0(5)	1659.5(3)	19.9(1)
C(4)	9944(4)	2207(4)	2392(2)	28.7(9)
O(4)	10601(4)	2711(3)	2853.1(19)	46.1(8)
C(5)	10028(4)	88(4)	1215(2)	26.3(8)
O(5)	10765(3)	-781(3)	915.2(19)	41.2(7)
C(6)	9310(4)	2647(4)	744(2)	25.0(8)
O(6)	9598(3)	3420(3)	157.5(17)	34.7(7)
Se(2)	6679.3(4)	2729.5(4)	2033.8(2)	19.9(1)
C(14)	6473(4)	4464(4)	1268(2)	25.0(8)
C(15)	4963(4)	4991(4)	1471(2)	21.6(8)
C(16)	3864(4)	4474(4)	1050(2)	24.4(8)
C(17)	2446(4)	4891(4)	1273(2)	27.0(8)
C(18)	2141(4)	5826(4)	1923(2)	24.3(8)
C(19)	3210(4)	6385(4)	2339(2)	29.8(9)
C(20)	4623(4)	5959(4)	2105(2)	27.3(8)
N(2)	633(4)	6225(4)	2195(2)	34.5(8)
O(9)	-300(3)	5722(4)	1822(2)	48.4(8)

O(10)	381(3)	7030(4)	2784(2)	53.4(9)
Cl(98)	6923.3(18)	4876.2(14)	3856.3(9)	68.1(4)
C(99)	8215(5)	5623(5)	4414(3)	43.4(11)
Cl(99)	7614.7(14)	5696.3(12)	5516.1(8)	51.6(3)

---

### Verbindung 4

---

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3356.8(13)	1152.2(11)	7238.7(8)	18.3(3)
C(1)	4757(10)	1072(8)	8190(6)	26.1(18)
O(1)	5682(7)	1016(6)	8782(4)	30.2(13)
C(2)	5111(10)	1162(8)	5928(6)	23.7(17)
O(2)	6230(7)	1155(6)	5088(4)	42.7(16)
C(3)	3596(9)	-784(9)	7485(6)	23.9(18)
O(3)	3707(8)	-1998(6)	7626(5)	38.9(14)
Se(1)	281.4(10)	1223.7(8)	8423.5(6)	18.8(2)
Fe(2)	390.5(13)	2275.1(11)	6425.5(8)	19.5(3)
C(4)	1343(10)	2626(8)	4901(7)	24.1(17)
O(4)	1957(8)	2800(6)	3934(4)	38.5(15)
C(5)	-1934(11)	3531(9)	6501(6)	26.3(18)
O(5)	-3409(7)	4300(6)	6604(5)	42.4(16)
C(6)	-152(10)	657(10)	6433(6)	29.0(19)
O(6)	-507(8)	-390(6)	6447(4)	36.9(14)
Se(2)	2333.1(10)	3716.3(8)	6444.0(6)	20.1(2)
C(7)	-747(9)	2806(8)	9274(6)	24.6(18)
C(8)	758(9)	3149(8)	9589(6)	21.5(17)
C(9)	1200(9)	2473(8)	10660(6)	20.6(17)
C(10)	2622(11)	2747(8)	10950(6)	26.8(18)
C(11)	3631(10)	3662(8)	10177(6)	25.7(18)
C(12)	3238(9)	4362(8)	9106(6)	21.2(17)
C(13)	1796(9)	4113(8)	8792(5)	20.6(17)
C(14)	1339(10)	4910(7)	7632(5)	23.9(18)

---

**Verbindung 5**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2283.1(7)	6956.3(4)	9169.3(3)	18.5(1)
C(1)	3222(5)	7140(3)	10328(2)	27.1(8)
O(1)	3754(4)	7233(3)	11085.6(18)	47.3(8)
C(2)	-228(5)	7688(3)	9740(2)	21.5(7)
O(2)	-1810(3)	8140(2)	10120.6(17)	31.8(6)
C(3)	2092(5)	5404(3)	9253(3)	29.7(8)
O(3)	1976(4)	4425(2)	9261(2)	51.7(8)
Se(1)	1067.2(4)	7350.0(3)	7593.6(2)	17.3(1)
Fe(2)	3386.4(7)	8522.8(4)	7933.9(3)	17.7(1)
C(4)	4875(5)	9353(3)	8513(2)	25.7(8)
O(4)	5783(4)	9929(2)	8860(2)	42.2(7)
C(5)	1216(5)	9718(3)	8261(3)	26.3(8)
O(5)	-143(4)	10495(2)	8497(2)	42.2(7)
C(6)	4200(5)	8920(3)	6658(3)	25.9(8)
O(6)	4679(4)	9188(2)	5847.8(18)	42.4(7)
Se(2)	5654.5(5)	6748.7(3)	8338.3(2)	18.3(1)
C(7)	2272(4)	6012(3)	6599(2)	19.0(7)
C(8)	4081(5)	6227(3)	5919(2)	18.6(7)
N(1)	3804(4)	6649(2)	5017.3(19)	19.4(6)
C(9)	5464(5)	6857(3)	4401(2)	18.9(7)
C(10)	5246(5)	7311(3)	3424(2)	24.2(7)
C(11)	6904(5)	7502(3)	2791(2)	27.1(8)
C(12)	8838(5)	7249(3)	3106(2)	27.2(8)
C(13)	9082(5)	6817(3)	4049(2)	24.2(7)
C(14)	7400(5)	6609(3)	4709(2)	19.2(7)
N(2)	7659(4)	6162(2)	5653.9(18)	18.6(6)
C(15)	6047(4)	5974(3)	6239(2)	17.4(6)
C(16)	6333(5)	5476(3)	7255(2)	20.4(7)
C(99)	-379(14)	9343(7)	5104(7)	53(3)
Cl(1)	-1099(9)	10200(4)	6225(3)	55.9(11)
Cl(2)	744(9)	10131(6)	4132(3)	88.4(16)

**Verbindung 6**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3413.1(4)	5925.0(4)	2014.0(5)	34.6(2)
C(1)	4219(3)	5382(3)	2757(4)	54.0(16)
O(1)	4734(2)	5041(3)	3244(3)	91.6(16)
C(2)	3012(3)	5325(3)	1046(4)	47.7(15)
O(2)	2769(2)	4925(2)	424(3)	76.0(13)
C(3)	3834(3)	6481(3)	1453(4)	55.6(16)
O(3)	4100(2)	6849(2)	1100(3)	88.9(15)
Se(1)	2505.8(3)	5630.1(2)	2575.9(3)	26.3(1)
Fe(3)	1569.8(4)	4669.5(3)	2000.0(5)	32.8(2)
C(7)	2356(3)	4090(3)	2256(4)	54.0(16)
O(7)	2883(2)	3730(2)	2420(3)	91.0(16)
C(8)	1329(3)	4686(3)	805(4)	41.9(14)
O(8)	1120(2)	4644.9(19)	-3(2)	66.2(12)
C(31)	445(3)	4373(3)	1698(4)	59.9(17)
C(32)	567(3)	5128(3)	1940(4)	57.5(16)
C(33)	1128(3)	5169(3)	2860(4)	42.0(13)
C(34)	1391(3)	4474(3)	3191(3)	46.2(14)
C(35)	963(3)	3982(3)	2474(4)	52.0(15)
Fe(2)	2301.4(4)	6768.2(3)	1813.6(4)	29.6(2)
C(4)	1656(3)	7114(3)	2228(3)	39.9(14)
O(4)	1202(2)	7311(2)	2459(2)	68.3(12)
C(5)	1605(3)	6445(2)	710(4)	37.5(13)
O(5)	1156(2)	6263.8(18)	-14(2)	60.4(11)
C(6)	2459(3)	7551(3)	1257(3)	42.0(14)
O(6)	2554(2)	8047.1(19)	888(2)	69.7(12)
Se(2)	3588.3(3)	6935.9(3)	3041.2(3)	35.3(1)
Fe(4)	3937.0(4)	6663.0(4)	4682.8(4)	33.5(2)
C(9)	3967(3)	5705(3)	4612(3)	39.6(13)
O(9)	4020.9(19)	5079.2(18)	4635(2)	47.1(10)
C(10)	2967(3)	6681(3)	4496(3)	42.1(14)
O(10)	2354.9(19)	6693(2)	4427(2)	52.9(10)
C(41)	4273(4)	7303(5)	5870(5)	79(2)
C(42)	4743(4)	6701(4)	6088(4)	75(2)
C(43)	5129(3)	6722(4)	5532(5)	70(2)
C(44)	4896(4)	7324(4)	4992(4)	62.1(18)

C(45)	4371(3)	7694(3)	5186(5)	64.2(18)
-------	---------	---------	---------	----------

---

### Verbindung 8

---

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3195.5(5)	2600.2(3)	6331.6(2)	21.0(1)
C(11)	6514(15)	2035(10)	5511(8)	42(2)
C(12)	6373(16)	1796(9)	6609(9)	42(2)
C(13)	6108(15)	2775(9)	7094(8)	37(2)
C(14)	6087(15)	3597(9)	6340(8)	36(2)
C(15)	6352(15)	3180(11)	5360(8)	43(2)
C(1)	1661(15)	2982(8)	5151(7)	28(2)
O(1)	885(11)	3197(7)	4437(5)	41.4(18)
C(2)	1141(15)	2234(8)	7631(7)	30(2)
O(2)	98(11)	2000(6)	8377(5)	35.8(16)
C(3)	2242(15)	1220(8)	6025(6)	27(2)
O(3)	1646(12)	457(6)	5838(5)	38.5(17)
Se(1)	1036.5(15)	4425.6(8)	6812.9(8)	31.2(2)
Se(2)	674(2)	4675.1(9)	8591.5(8)	46.7(3)
Se(3)	3975(2)	5142.9(9)	8811.5(8)	46.9(3)
Se(4)	4754.9(15)	6531.5(8)	7588.9(7)	29.6(2)
W(2)	2697.6(5)	8316.2(3)	8287.6(2)	19.4(1)
C(21)	-636(14)	8767(9)	9143(8)	33(2)
C(22)	-403(13)	9291(8)	8116(7)	29(2)
C(23)	-139(13)	8505(8)	7381(7)	27.8(19)
C(24)	-221(14)	7511(8)	7923(7)	30(2)
C(25)	-494(14)	7654(8)	9004(8)	33(2)
C(4)	3785(15)	9602(8)	8719(7)	27(2)
O(4)	4443(11)	10352(6)	8926(5)	36.9(17)
C(5)	4177(15)	7718(7)	9460(7)	26(2)
O(5)	4881(11)	7386(6)	10166(5)	35.0(16)
C(6)	4782(13)	8760(8)	7059(6)	22.2(19)
O(6)	5887(10)	9046(6)	6343(5)	32.9(16)

---

**Verbindung 9**

	x	y	z	U(eq)
W	3204.9(4)	893.5(1)	5503.7(4)	14.8(1)
C(11)	2205(12)	1213(2)	8160(10)	29.6(15)
C(12)	4479(12)	1218(2)	8943(10)	28.7(15)
C(13)	5257(11)	806(2)	9214(9)	28.1(15)
C(14)	3387(12)	549(2)	8569(10)	29.9(15)
C(15)	1479(12)	801(2)	7904(10)	32.1(16)
C(1)	5173(11)	554.4(19)	4520(10)	22.2(14)
O(1)	6315(8)	348.8(15)	4023(8)	32.8(11)
C(2)	1194(10)	479.3(19)	3556(10)	21.8(13)
O(2)	75(8)	237.7(15)	2380(8)	37.1(12)
C(3)	1194(10)	1237.4(18)	3029(9)	19.4(13)
O(3)	-32(8)	1425.7(14)	1643(7)	28.9(11)
Se	5890.7(11)	1411.7(2)	4733.1(10)	21.2(2)
C(4)	4711(10)	1948.6(18)	5042(10)	20.3(13)
O(4)	3199(8)	1984.3(14)	5681(8)	31.0(11)
N	5697(9)	2264.1(15)	4509(9)	24.9(12)
C(5)	7473(13)	2226(2)	3700(13)	38.8(18)
C(6)	5098(13)	2677.7(19)	4932(12)	32.6(16)

**Verbindung 10**

	x	y	z	U(eq)
W	2131.4(5)	7926.3(8)	5838.8(4)	28.8(2)
Se(1)	1033.0(13)	8716.4(19)	4857.1(10)	33.8(5)
Se(2)	1444.1(15)	11002(2)	4847.4(12)	44.0(6)
Se(3)	3109.3(16)	10707(2)	4721.4(12)	46.6(6)
Se(4)	3558.0(13)	8897(2)	5442.3(10)	37.3(5)
Se(5)	3598.2(14)	6408(2)	6182.8(11)	45.7(6)
Se(6)	2847.6(19)	4520(3)	6574.5(13)	62.2(8)
Se(7)	1882.5(19)	3889(2)	5676.5(14)	61.2(8)
Se(8)	1151.4(15)	6047(2)	5384.2(11)	44.0(6)
C(1)	2069(15)	9845(23)	6463(10)	48(5)
C(2)	1060(14)	9409(21)	6276(10)	47(5)
C(3)	922(16)	8204(23)	6498(11)	60(6)
C(4)	1843(16)	7770(24)	6839(11)	57(5)
C(5)	2541(15)	8839(20)	6800(9)	44(5)
K	2464(3)	8010(4)	3733(2)	37.3(11)
O(1)	4138(9)	6271(14)	3935(7)	47(4)
C(6)	3940(13)	5269(20)	4368(11)	44(5)
C(7)	3050(12)	4440(20)	4046(9)	36(4)
O(2)	2208(9)	5329(13)	3924(7)	43(4)
C(8)	1381(13)	4613(22)	3679(11)	49(5)
C(9)	491(13)	5552(22)	3627(11)	49(5)
O(3)	610(9)	6624(15)	3222(7)	50(4)
C(10)	-183(13)	7554(23)	3173(11)	54(5)
C(11)	-38(16)	8607(25)	2777(12)	60(5)
O(4)	852(11)	9375(15)	3023(8)	59(4)
C(12)	1007(19)	10437(26)	2638(14)	77(7)
C(13)	1953(19)	11045(25)	2882(14)	78(7)
O(5)	2780(11)	10209(14)	2922(8)	59(4)
C(14)	3692(17)	10805(21)	3105(11)	56(5)
C(15)	4560(16)	9851(26)	3166(12)	63(6)
O(6)	4388(10)	8893(14)	3619(8)	52(4)
C(16)	5210(14)	7974(24)	3719(12)	60(5)
C(17)	5011(13)	7017(23)	4199(12)	56(5)



**Verbindung 12**

	x	y	z	U(eq)
Se	4229.1(14)	3354.5(13)	1651.6(11)	37.3(4)
N	3427(10)	1651(10)	4916(9)	23.4(14)
C(1)	3056(11)	1172(12)	2874(11)	23.8(15)
C(2)	1798(13)	-1065(12)	1836(11)	30.7(18)
C(3)	985(13)	-2596(12)	2844(12)	32.9(18)
C(4)	1398(13)	-1994(13)	4928(13)	33.2(18)
C(5)	2667(13)	202(13)	5958(12)	28.8(17)

**Verbindung 16**

	x	y	z	U(eq)
Se	4744.7(6)	2349.6(6)	7643.4(5)	36.3(2)
C(1)	6337(9)	1883(8)	5524(7)	29.9(14)
C(2)	7723(9)	189(9)	5192(8)	35.7(15)
C(3)	8879(10)	-116(10)	3614(8)	40.9(16)
C(4)	8675(10)	1285(10)	2383(9)	41.2(16)
C(5)	7298(9)	2901(9)	2786(7)	32.9(14)
N	6113(7)	3247(7)	4288(6)	32.2(12)
K	2611.7(17)	6010.2(16)	5154.0(14)	31.1(3)
O(1)	1390(7)	8106(6)	7670(5)	35.6(10)
C(11)	1572(11)	9796(9)	7177(8)	37.0(16)
C(12)	3395(11)	9604(10)	5865(8)	39.7(16)
O(2)	3317(6)	9190(6)	4471(5)	37.0(10)
C(21)	4952(10)	9102(9)	3106(8)	36.8(15)
C(22)	4536(10)	9097(9)	1660(8)	39.7(15)
O(3)	4348(6)	7460(6)	1764(5)	34.4(10)
C(31)	3862(10)	7427(10)	434(7)	40.6(16)

C(32)	3633(10)	5702(10)	649(8)	39.1(15)
O(4)	2037(7)	5664(6)	2028(5)	37.7(10)
C(41)	1890(11)	3969(9)	2458(8)	41.1(16)
C(42)	128(11)	4059(10)	3823(8)	42.2(17)
O(5)	239(6)	4394(6)	5227(5)	36.6(10)
C(51)	-1433(11)	4582(10)	6557(9)	40.9(17)
C(52)	-1091(10)	4645(9)	8018(8)	36.8(16)
O(6)	-860(7)	6277(6)	7848(5)	32.5(10)
C(61)	-532(10)	6441(9)	9229(7)	38.8(15)
C(62)	-328(11)	8190(9)	8951(7)	39.7(16)

---

### Verbindung 21

---

	x	y	z	U(eq)
P	4691.7(6)	5311.3(14)	1274.3(4)	24.1(3)
Se(1)	3872.1(3)	5047.1(6)	491.8(2)	39.2(2)
C(11)	3416(2)	7375(5)	527.6(17)	27.7(10)
C(12)	2867(2)	7693(6)	867.0(18)	40.2(12)
C(13)	2552(2)	9352(7)	868.3(18)	40.5(12)
C(14)	2765(2)	10616(6)	528.5(18)	35.0(11)
C(15)	3312(3)	10175(6)	189.9(19)	44.3(13)
N(1)	3647(2)	8566(5)	182.1(15)	43.0(10)
Se(2)	5593.2(3)	7072.8(6)	960.2(2)	30.3(1)
C(21)	6246(2)	7928(5)	1613.4(16)	24.5(9)
C(22)	6034(2)	7908(5)	2128.9(15)	26.1(10)
C(23)	6547(2)	8632(5)	2539.5(18)	30.4(11)
C(24)	7242(2)	9340(5)	2427(2)	37.2(12)
C(25)	7402(3)	9287(6)	1903(2)	43.3(13)
N(2)	6922(2)	8577(5)	1484.4(15)	35.1(9)
O	4350.9(15)	6034(4)	1743.2(11)	31.9(7)
C(1)	5106(2)	3074(5)	1390.8(15)	25.5(10)

C(2)	5368(2)	2311(5)	871.7(17)	35.5(11)
C(3)	5802(2)	3233(5)	1837.2(17)	33.8(11)
C(4)	4468(2)	1909(6)	1587.2(16)	35.2(11)

---

### Verbindung 22

---

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5517.7(8)	3888.9(6)	2228.8(5)	25.8(2)
Br(1)	7165.2(7)	4427.6(5)	1022.8(4)	30.5(2)
P(1)	5358.5(16)	2504.8(14)	3146.4(11)	22.6(4)
C(111)	6522(6)	1505(5)	2985(4)	26.7(16)
C(112)	8048(6)	2120(6)	3380(4)	52(2)
C(113)	6556(7)	1317(5)	1964(4)	39.8(18)
C(114)	5990(7)	339(5)	3385(4)	49(2)
C(121)	5152(6)	2835(5)	4367(4)	27.8(16)
C(122)	3910(6)	3390(5)	4370(4)	36.9(18)
C(123)	6542(7)	3764(5)	4730(4)	45(2)
C(124)	4844(7)	1846(5)	4969(4)	43.5(19)
Se(1)	3163.0(7)	1323.3(6)	2687.2(5)	34.0(2)
C(11)	2464(6)	2321(5)	1944(3)	19.5(14)
C(12)	1007(6)	2031(5)	1709(4)	25.9(15)
C(13)	487(6)	2666(5)	1115(4)	32.0(17)
C(14)	1447(6)	3583(5)	774(4)	29.3(16)
C(15)	2868(6)	3857(5)	1058(4)	26.6(16)
N(1)	3399(5)	3240(4)	1643(3)	22.7(12)
Cu(2)	7644.3(8)	6276.8(6)	1908.9(5)	27.1(2)
Br(2)	5506.5(6)	5831.3(5)	2811.6(4)	28.4(2)
P(2)	9787.6(16)	7303.6(14)	2462.7(11)	24.0(4)
C(211)	11444(6)	6844(5)	2215(4)	31.0(16)
C(212)	11444(7)	5818(5)	2781(4)	42.0(19)
C(213)	12873(6)	7759(5)	2377(4)	44(2)

C(214)	11229(6)	6444(5)	1224(4)	38.6(18)
C(221)	9842(6)	7893(5)	3651(4)	26.4(16)
C(222)	9377(7)	6872(5)	4240(4)	41.7(19)
C(223)	11270(6)	8700(5)	4047(4)	36.0(18)
C(224)	8679(6)	8525(5)	3669(4)	42.0(19)
Se(2)	10145.8(7)	8864.2(6)	1641.5(5)	33.1(2)
C(21)	8272(6)	8545(5)	1016(4)	23.3(15)
C(22)	8035(6)	9374(5)	474(4)	29.3(16)
C(23)	6704(7)	9195(5)	31(4)	34.4(17)
C(24)	5631(7)	8201(6)	129(4)	33.6(18)
C(25)	5968(6)	7424(5)	686(4)	30.1(16)
N(2)	7262(5)	7566(4)	1128(3)	25.6(13)

### Verbindung 23

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	5633.7(3)	3853.1(3)	2144.1(2)	29.5(1)
Br(1)	7262.6(5)	4243.6(4)	825.6(3)	33.7(1)
P(1)	5232.9(11)	2384.3(9)	3151.3(8)	23.1(3)
C(111)	6364(4)	1371(3)	3080(3)	28.5(10)
C(112)	7841(4)	1951(4)	3490(3)	46.0(13)
C(113)	6423(5)	1101(4)	2053(3)	45.1(13)
C(114)	5840(5)	290(4)	3506(3)	45.1(13)
C(121)	5040(5)	2848(4)	4353(3)	32.2(11)
C(122)	3810(5)	3397(4)	4296(3)	47.0(14)
C(123)	6359(5)	3745(4)	4704(3)	51.0(14)
C(124)	4754(6)	1926(4)	5001(3)	54.7(15)
Se(1)	3119.8(5)	1263.8(4)	2633.4(3)	35.5(1)
C(11)	2329(4)	2255(3)	1911(3)	26.6(10)
C(12)	897(4)	2046(4)	1805(3)	36.8(12)
C(13)	297(5)	2681(4)	1239(4)	45.2(13)
C(14)	1156(5)	3518(4)	831(3)	37.2(12)
C(15)	2568(5)	3682(4)	1005(3)	37.3(12)
N(1)	3179(3)	3064(3)	1541(2)	28.7(9)

Ag(2)	7660.2(3)	6139.4(3)	1850.8(2)	30.9(1)
Br(2)	5373.1(5)	5879.5(4)	2741.5(4)	38.3(1)
P(2)	9853.0(11)	7422.6(9)	2442.2(8)	23.2(3)
C(211)	11501(4)	6963(3)	2292(3)	28.7(11)
C(212)	11522(5)	6027(4)	2903(4)	48.4(14)
C(213)	12872(4)	7881(4)	2456(4)	43.7(13)
C(214)	11333(5)	6477(4)	1298(3)	42.0(12)
C(221)	9793(4)	8038(3)	3631(3)	30.6(11)
C(222)	9381(5)	7084(4)	4229(3)	46.1(13)
C(223)	11122(5)	8871(4)	4053(3)	44.6(13)
C(224)	8584(5)	8614(4)	3556(3)	45.4(13)
Se(2)	10147.3(4)	8879.3(4)	1585.2(3)	35.4(1)
C(21)	8279(4)	8663(3)	968(3)	26.3(10)
C(22)	8084(5)	9493(4)	431(3)	31.8(11)
C(23)	6769(5)	9380(4)	-7(3)	41.6(12)
C(24)	5711(5)	8474(4)	113(3)	41.3(13)
C(25)	6002(5)	7690(4)	648(3)	40.5(12)
N(2)	7277(4)	7773(3)	1078(2)	31.6(9)

### Verbindung 24

	x	y	z	U(eq)
Au	2372.9(2)	5035.7(4)	1175.0(3)	18.6(1)
Cl	2829.1(15)	4401.5(19)	-663.4(19)	30.3(5)
P	1928.0(15)	5640.7(17)	2964.3(19)	16.3(5)
Se	2523.2(7)	7346.9(7)	3520.6(9)	32.3(2)
C(1)	3740(5)	7363(7)	2906(7)	22.8(19)
C(2)	4307(7)	8311(7)	3169(8)	35(2)
C(3)	5185(7)	8345(9)	2745(9)	38(3)
C(4)	5440(6)	7476(7)	2082(8)	31(2)
C(5)	4824(7)	6575(8)	1861(10)	28(2)
N	3985(5)	6504(6)	2279(7)	31.5(18)
C(11)	2468(5)	4787(7)	4475(7)	22(2)
C(12)	2206(6)	3582(7)	4154(8)	36(2)
C(13)	3634(5)	4891(10)	4787(7)	34(2)
C(14)	2111(5)	5113(10)	5688(7)	42(2)

C(21)	515(5)	5889(6)	2602(7)	19.1(19)
C(22)	194(6)	6457(7)	1229(7)	31(2)
C(23)	-6(5)	4765(7)	2471(7)	27(2)
C(24)	210(6)	6602(7)	3607(7)	29(2)

### Verbindung 25

	x	y	z	U(eq)
Mo	7502.2(2)	4489.4(3)	7409.5(3)	15.4(1)
C(1)	7163(2)	3733(3)	8754(3)	23.5(9)
O(1)	6975.7(19)	3353(3)	9555(2)	35.5(8)
C(2)	8553(3)	4975(3)	8452(3)	21.0(9)
O(2)	9191.7(17)	5274(2)	9066(2)	31.8(7)
C(3)	6927(2)	5860(4)	7788(3)	21.4(9)
O(3)	6581.7(19)	6684(2)	8030(2)	35.0(7)
P	7965.0(6)	5313.2(8)	5813.1(8)	16.6(2)
C(4)	8374(2)	6778(3)	5557(3)	19.6(9)
C(5)	7693(3)	7645(3)	5727(3)	26.9(10)
C(6)	9213(3)	6985(3)	6463(3)	29.7(10)
C(7)	8553(3)	6886(3)	4356(3)	26.0(10)
Se(1)	6890.8(3)	5088.2(4)	4242.5(3)	24.1(1)
C(11)	6137(2)	4179(3)	4934(3)	18.6(8)
C(12)	5390(2)	3825(3)	4182(3)	23.4(9)
C(13)	4787(3)	3200(4)	4587(4)	31.9(11)
C(14)	4948(3)	2920(4)	5743(4)	29.5(10)
C(15)	5713(2)	3285(3)	6419(3)	25.1(10)
N(1)	6317.1(19)	3923(3)	6054(3)	18.0(7)
Se(2)	9053.1(3)	4183.7(4)	5495.1(4)	26.5(1)
C(21)	8711(2)	2820(3)	6184(3)	17.2(9)
C(22)	9092(2)	1821(3)	5938(3)	20.7(9)
C(23)	8907(3)	809(3)	6407(3)	26.5(10)
C(24)	8306(3)	822(3)	7095(3)	28.1(10)

C(25)	7948(3)	1845(3)	7296(3)	26.3(10)
N(2)	8136.7(19)	2865(3)	6871(2)	17.9(7)
C(99)	5325(10)	4850(30)	-311(14)	64(8)
Cl(1)	5683(8)	5124(7)	1045(9)	92(2)
C(99')	4522(10)	5001(19)	23(12)	23(5)
Cl(1')	5247(11)	5301(5)	1232(3)	76(3)

### Verbindung 26

	x	y	z	U(eq)
Au	550(1)	7182(1)	5060(1)	20(1)
Se(1)	1115(1)	8405(1)	6501(1)	19(1)
C(1)	1582(2)	11096(7)	6363(3)	20(1)
N(1)	1578(2)	11713(7)	5628(3)	32(1)
N(2)	1912(2)	12364(6)	7026(3)	26(1)
Se(2)	83(1)	6181(1)	3594(1)	19(1)
C(2)	800(2)	3978(6)	3657(2)	17(1)
N(3)	604(2)	1866(6)	3458(3)	23(1)
N(4)	1484(2)	4567(6)	3875(3)	25(1)
Cl	2164(1)	-480(2)	3914(1)	22(1)

**Verbindung 27**

	x	y	z	U(eq)
Fe	4131.6(17)	2701.7(9)	5728.0(4)	32.5(3)
C(11)	3176(22)	2632(10)	4890(4)	82(3)
C(12)	2674(18)	1617(11)	5132(5)	74(3)
C(13)	4320(25)	1120(9)	5370(4)	78(3)
C(14)	6022(18)	1727(10)	5294(4)	71(3)
C(15)	5421(21)	2672(10)	4990(4)	77(3)
C(1)	5437(13)	3968(8)	5927(4)	48(2)
O(1)	6271(10)	4786(6)	6047(4)	80(2)
C(2)	4644(14)	2110(7)	6394(4)	44(2)
O(2)	4974(12)	1696(6)	6818(3)	68(2)
Se	919.4(12)	3452.9(7)	5979.1(3)	37.1(2)
C(3)	1160(12)	4929(7)	5775(3)	38.5(18)
N	1255(13)	5868(6)	5663(3)	58(2)
Fe'	3111.9(16)	7957.3(9)	6973.6(4)	30.6(3)
C(11')	5873(15)	8059(15)	6621(4)	89(4)
C(12')	5867(14)	8881(9)	7021(5)	68(3)
C(13')	5731(14)	8340(10)	7502(4)	62(2)
C(14')	5668(16)	7226(10)	7431(6)	79(3)
C(15')	5757(17)	7028(11)	6887(7)	94(4)
C(1')	1509(13)	6744(7)	6971(3)	38.3(18)
O(1')	444(10)	5977(5)	6988(3)	51.5(15)
C(2')	1553(12)	8781(6)	7367(3)	32.7(17)
O(2')	576(9)	9304(5)	7644(2)	48.6(15)
Se'	1218.4(14)	8539.3(8)	6114.1(3)	44.3(3)
C(3')	391(12)	9960(8)	6272(3)	41.5(19)
N'	-187(14)	10856(7)	6347(4)	68(2)



**Verbindung 28**

	x	y	z	U(eq)
W	2164.7(2)	2825.4(3)	4836.0(2)	15.9(1)
C(11)	4121(8)	2042(10)	4354(9)	35.1(19)
C(12)	3326(9)	1914(10)	3344(8)	32.7(19)
C(13)	2468(8)	793(9)	3607(7)	27.9(16)
C(14)	2703(8)	229(10)	4768(8)	29.6(17)
C(15)	3723(8)	1002(12)	5219(8)	33.8(18)
C(1)	1062(7)	3678(10)	3574(7)	25.8(16)
O(1)	411(6)	4133(8)	2865(6)	42.7(17)
C(2)	503(7)	2504(10)	5418(7)	24.8(17)
O(2)	-469(6)	2269(9)	5691(6)	43.5(18)
C(3)	2623(8)	5076(10)	4898(7)	27.1(17)
O(3)	2919(6)	6309(8)	4885(6)	41.2(16)
Se	2427.3(8)	3272.2(12)	7148.0(7)	31.5(2)
C(4)	3879(8)	4336(10)	7198(8)	31.8(18)
N	4761(8)	4965(12)	7231(8)	54(2)

**Verbindung 29**

	x	y	z	U(eq)
Cu	6763(1)	6151(1)	6969(1)	19(1)
Se	5611(1)	6376(1)	5638(1)	23(1)
C(1)	7201(3)	5740(2)	4767(2)	22(1)
N(1)	8474(3)	5941(2)	4728(2)	33(1)
N(2)	7053(3)	5116(2)	4170(2)	31(1)
Cl	9318(1)	6064(1)	6685(1)	26(1)
P(1)	5583(1)	7948(1)	7549(1)	17(1)
C(11)	3533(3)	8477(2)	7786(2)	20(1)
C(12)	2743(3)	9395(2)	8338(2)	29(1)
C(13)	1189(3)	9763(3)	8507(2)	41(1)
C(14)	424(3)	9209(3)	8122(2)	43(1)
C(15)	1180(3)	8310(3)	7570(2)	40(1)
C(16)	2737(3)	7937(2)	7405(2)	29(1)

C(21)	6132(3)	8163(2)	8553(2)	19(1)
C(22)	6349(3)	7224(2)	9145(2)	28(1)
C(23)	6774(3)	7290(3)	9918(2)	36(1)
C(24)	7005(3)	8304(3)	10117(2)	35(1)
C(25)	6778(3)	9258(3)	9549(2)	33(1)
C(26)	6336(3)	9197(2)	8771(2)	27(1)
C(31)	5953(3)	9118(2)	6837(2)	18(1)
C(32)	7365(3)	9237(2)	6730(2)	26(1)
C(33)	7685(3)	10095(2)	6177(2)	31(1)
C(34)	6611(3)	10833(2)	5709(2)	32(1)
C(35)	5235(3)	10695(2)	5788(2)	30(1)
C(36)	4901(3)	9845(2)	6349(2)	24(1)
P(2)	6883(1)	4322(1)	7524(1)	18(1)
C(41)	7476(3)	3894(2)	8569(2)	22(1)
C(42)	6949(3)	3153(3)	9147(2)	40(1)
C(43)	7518(4)	2806(3)	9909(2)	55(1)
C(44)	8645(4)	3172(3)	10088(2)	47(1)
C(45)	9172(3)	3916(3)	9526(2)	39(1)
C(46)	8581(3)	4288(2)	8774(2)	28(1)
C(51)	8274(3)	3170(2)	6846(2)	20(1)
C(52)	8145(3)	3198(2)	5986(2)	26(1)
C(53)	9256(3)	2435(2)	5430(2)	33(1)
C(54)	10503(3)	1628(3)	5725(2)	38(1)
C(55)	10612(3)	1577(3)	6576(2)	38(1)
C(56)	9509(3)	2340(2)	7137(2)	28(1)
C(61)	5162(3)	3965(2)	7628(2)	20(1)
C(62)	3827(3)	4830(2)	7949(2)	23(1)
C(63)	2477(3)	4625(3)	8034(2)	29(1)
C(64)	2445(3)	3562(3)	7804(2)	34(1)
C(65)	3750(3)	2689(3)	7499(2)	38(1)
C(66)	5109(3)	2890(2)	7411(2)	30(1)

---

Die folgenden **Publikationen** enthalten die Ergebnisse meiner Diplomarbeit:

W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones, J. Laube, C. Thöne, Organometallic Selenolates. Part 4, Reactions of  $MSeW(CO)_3cp$  ( $M = Li, Na$ ) with Organodi- and -tetrahalides – X-Ray Crystal Structures of  $C_6H_5CH_2W(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$ ,  $\mu-[m-C_6H_4\{CH_2SeW(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$ ,  $\mu-[p-C_6H_4\{CH_2SeW(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$  and  $C_6H_5[SeW(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$ , *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1275.

P. G. Jones, J. Laube, C. Thöne, Organometallic Selenolates. Part 5, Syntheses and Complexing Properties of 2-Propene- and 2-Methyl-2-propeneselenolato Molybdenum and Tungsten Compounds. Crystal Structures of  $[cp(CO)_3WSeCH_2C(CH_3)=CH_2]$ ,  $[cp(CO)_2MoSeCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$ ,  $[cp(CO)_3Mo(\mu-SeCH_2C(CH_3)=CH_2)W(CO)_5]$ ,  $[cp(CO)_3Mo(\mu-SeCH_2C(CH_3)=CH_2)Mo(CO)_5]$  and  $[cp(CO)_3Mo(\mu-SeCH_2CH=CH_2)-Mo(CO)_5]$ , *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2097.

C. Thöne, P. G. Jones, J. Laube, Organometallic Selenolates. Part 7, (Benzylselenolato-Se) tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdenum(II) and Bis[1,2( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -ethylselenolato-di- $\mu$ -selenido-dimolybdenum(IV)](*Mo-Mo*), *Acta Cryst.* **1997**, C53, 1539.

## **Danksagung**

Herrn Priv.-Doz. Dr. Carsten Thöne danke ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung der Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft, die von mir sehr ausgiebig genutzt wurde.

Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones danke ich für die großzügige Bereitstellung der finanziellen Mittel, seine ständige Hilfsbereitschaft bei kristallographischen Problemen und für seinen unnachahmlichen Humor, der viel zum angenehmen Arbeitsklima in unserer Abteilung beitrug.

Herrn Prof. Dr. A. Blaschette danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dipl.-Chemiker Stefan Jäger danke ich für die gemeinsame Zeit, die er oft mit mir allein im Labor verbringen „mußte“ und für seine Anregungen zur Arbeit.

Herrn Andreas Weinkauf danke ich für die Unterstützung bei der Lösung von bei mir zahlreich aufgetretenen Computerproblemen.

Den Mitarbeitern Dr. Birte Ahrens, Dr. Olliver Moers, Dipl.-Chem. Matthias Freytag, Dipl.-Chem. Holger Thönnessen und den nicht namentlich genannten ehemaligen und „assoziierten“ Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die legendären Kaffeerunden.

Desweiteren bin ich den Mitarbeitern der gemeinsamen Analytik-Einrichtungen der Chemischen Institute zu großem Dank verpflichtet. Einige davon seien hier namentlich erwähnt: I. Rübesamen, P. Holba-Schulz (NMR-Spektroskopie), H. M. Schiebel, D. Döring, U. Papke (Massenspektrometrie) sowie M. Monien, G. Krafft (Elementaranalytik).

Mein Dank gilt natürlich auch allen nichtgenannten Mitgliedern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie für die stete Hilfsbereitschaft.

Mein größter Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mir das Studium finanziell ermöglicht haben.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben:

Name: Jörg Laube

Geburtsort: Dresden

Geburtstag: 20.07.1969

Familienstand: ledig

## Schulbildung:

Sept. 1976 – Juli 1986

Grundschule in Greifswald

Sept. 1986 – Juli 1988

EOS in Greifswald, Abitur

## Wehrdienst:

Nov. 1988 – Jan. 1990

Grundwehrdienst

## Hochschulausbildung:

Sept. 1990 – Sept. 1996

Studium der Chemie an der Universität Greifswald und der TU Braunschweig

Sept. 1996

Diplom-Chemiker

Okt. 1996

Beginn der Promotionsarbeit im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig unter Leitung von Priv.-Doz. Dr. C. Thöne und Prof. Dr. P. G. Jones

## Berufliche Tätigkeit:

Sept. 1988 – Okt. 1988 und

Laborant im Kernkraftwerk Greifswald

Febr. 1990 – Aug. 1990

Juli 1996 – Sept. 1996

Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig

seit Okt. 1996

Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig